

PROBLEMAS DE QUÍMICA

2º BACHILLERATO

UNIDAD

1

**ESTRUCTURA
DE LA MATERIA**

Solución a las cuestiones y problemas de final de 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, λ .
- 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 sólo 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 sólo 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 f , la frecuencia de la luz.

4. Si la luz azul tiene una longitud de onda del orden de 450 nm y la luz naranja de 620 nm, ¿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.

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.

$$E = h \cdot f = h \cdot c / \lambda; \quad E_{\text{fotón}} (\text{azul}) = (6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}) / 450 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 4,4 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$
$$E_{\text{fotón}} (\text{naranja}) = (6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}) / 620 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 3,2 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

5. El color azul que se puede observar en el cielo es debido a la dispersión de la luz solar por las partículas atmosféricas. Calcula la energía aproximada que lleva asociada un fotón de dicha radiación. Expresa el resultado en julios y en electronvoltios.

La luz azul es la fracción de la luz visible comprendida entre el verde y el índigo o añil. La longitud de onda que corresponde al centro de la región azul es $\lambda = 450$ nm:

$$E_{\text{fotón}} (\text{azul}) = h \cdot f = h \cdot c / \lambda = (6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}) / 450 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 4,4 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Por tanto, en electronvoltios será:

$$E_{\text{fotón}} (\text{azul}) = 4,4 \cdot 10^{-19} \text{ J} \cdot 1 \text{ eV} / 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 2,75 \text{ eV}$$

6. El ojo humano sólo es sensible a la radiación electromagnética con frecuencias comprendidas entre $7,5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ y $4,0 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$. ¿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:

$$\cdot f = 7,5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}; E(1 \text{ mol}) = (6,022 \cdot 10^{23} \text{ fotones/mol}) \cdot 6,63 \cdot 10^{34} \text{ J}\cdot\text{s} \cdot 7,5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1};$$

$$E = 3,0 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\cdot f = 4,0 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}; E(1 \text{ mol}) = (6,022 \cdot 10^{23} \text{ fotones/mol}) \cdot 6,63 \cdot 10^{34} \text{ J}\cdot\text{s} \cdot 4,0 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1};$$

$$E = 1,6 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7. La radiación solar que llega a la Tierra tiene una longitud de onda de máxima intensidad que vale $\lambda = 480 \text{ nm}$. 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: $\lambda_{\text{máx}} \cdot T = k$

$$T = k/\lambda_{\text{máx}} = (2,9 \cdot 10^{-3} \text{ m}\cdot\text{K})/480 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

$$T = 6,0 \cdot 10^3 \text{ K}$$

8. ¿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.

9. 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 $3,5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$. ¿Se producirá emisión de electrones? Justifica la respuesta.

Puesto que $f = c/\lambda = (3 \cdot 10^8 \text{ m/s})/420 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 7,14 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ es superior a la frecuencia umbral, sí se producirá efecto fotoeléctrico.

10. Un láser rojo de helio-neón ($\lambda = 633 \text{ nm}$) 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:

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

El número de fotones expulsados es:

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

11. 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 $8,3 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$

La energía cinética máxima que puede presentar un fotoelectrón es:

$$E_c (\text{máx}) = hf - hf_0; \text{ donde } f > f_0$$

En consecuencia será:

$$1/2 m_e \cdot v_{\text{máx}}^2 = hf - hf_0$$

de aquí:

$$v_{\text{máx}} = \sqrt{\frac{2h(f - f_0)}{m_e}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \left(\frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{320 \cdot 10^{-9} \text{ m}} - 8,3 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \right)}{9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}}} = 3,96 \cdot 10^5 \text{ m/s}$$

$$v_{\text{máx}} = 3,96 \cdot 10^5 \text{ m/s}$$

12. La frecuencia de la radiación emitida por un horno microondas es de 2 450 MHz. ¿Será suficiente para arrancar electrones de una lámina metálica cuyo trabajo de extracción (energía umbral) es $5,5 \cdot 10^{19}$ J?

Los fotones de la radiación de microondas tienen una energía:

$$E_{\text{fotón}} = h \cdot f = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 2\,450 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} = 1,62 \cdot 10^{-24} \text{ J}$$

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

No se arrancan electrones.

13. Un electrón excitado de un átomo de hidrógeno vuelve a su estado fundamental y emite radiación electromagnética de 180 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Calcular:

a) La frecuencia de la radiación.

b) La diferencia de energía entre los dos niveles.

Datos: $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$; $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

a) $v = c/\lambda = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} / 180 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 1,67 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$

b) $\Delta E = h \cdot f = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 1,67 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} = 1,11 \cdot 10^{-18} \text{ J}$

14. En el espectro de emisión del hidrógeno:

a) Explicar por qué se compone de líneas en lugar de ser continuo.

b) ¿Qué indica cada línea?

c) ¿Por qué las líneas de cada serie están progresivamente más cerca unas de otras?

a) Cada línea corresponde a un valor muy concreto de la energía desprendida, en forma de radiación luminosa, al saltar un electrón entre dos niveles determinados del átomo.

b) La frecuencia, y por tanto la energía, emitida en un salto.

c) Porque la diferencia de energía entre dos niveles se hace cada vez más pequeña, al depender la energía del electrón en cada uno de ellos del inverso del cuadrado del número cuántico principal.

15. Si la energía asociada a la primera órbita de Bohr es de $-13,60 \text{ eV}$. ¿Cuál es la energía asociada a la cuarta órbita de Bohr en electronvoltios y en julios?

La energía del electrón en una órbita cualquiera viene dada por: $E = -k/n^2$

Así, para la órbita primera: $E_1 = -13,60 \text{ eV}$

$-13,60 \text{ eV} = -k/1^2$; y por tanto: $k = 13,60 \text{ eV}$

Conocida la constante k , puede hallarse la energía del electrón en cualquier órbita. Así la energía asociada a la cuarta órbita será:

$$E_4 = -13,60 \text{ eV} / 4^2 = -0,85 \text{ eV}$$

Teniendo en cuenta que $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$; $E_4 = -0,85 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} = -1,4 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

16. La longitud de onda de un fotón de luz verde es de $5,4 \cdot 10^{-5}$ cm. Calcular la energía de un mol de estos fotones.
Datos: $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J·s; $c = 3 \cdot 10^8$ m/s

La energía de un fotón es: $E_{\text{fotón}} = h \cdot f = h \cdot c/\lambda = (6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m/s})/5,4 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 3,68 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
La de un mol de fotones: $E = 3,68 \cdot 10^{-19} \text{ J/fotón} \cdot 6,03 \cdot 10^{23} \text{ fotones/mol} = 2,21 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$
 $E = 2,21 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$

17. Emparejar: a) electrón que cae al primer nivel de energía, b) electrón que cae al segundo nivel, c) electrón que cae al tercer nivel, con: 1) radiación visible, 2) radiación infrarroja, 3) radiación ultravioleta.

a - 3; b - 1; c - 2.

18. Según Bohr, la energía de los diferentes niveles del átomo de hidrógeno viene dada por $E = -13,6/n^2$ (eV). Obtener la longitud de onda de la primera línea (mayor λ) de la serie de Balmer (está dentro del visible y se produce al caer el electrón al 2º nivel desde los niveles superiores).

Datos: $1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ J; $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J·s; $c = 3 \cdot 10^8$ m/s

Como es la línea de mayor λ , caerá desde el 3º nivel.

$$E = -13,6 \text{ eV} (1/3^2 - 1/2^2) \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J/eV} = 3,02 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Como: $E = h \cdot f = h \cdot c/\lambda$;

$$\lambda = (6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m/s})/3,02 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 6,59 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

$$\lambda = 6,59 \cdot 10^{-7} \text{ m.}$$

UNIDAD

2

ESTRUCTURA DEL ÁTOMO

Solución a las cuestiones y problemas de final de unidad

1. ¿Qué significa que la luz tiene una naturaleza dual? ¿Se comporta simultáneamente como onda y como partícula?

La naturaleza dual de la luz es una forma de expresar que en ciertas experiencias la luz se comporta como lo haría una onda (difracción, interferencias), pero en otras, lo hace como si fuera una partícula o un corpúsculo (efecto fotoeléctrico).

Aunque la doble naturaleza está siempre presente en la luz, el comportamiento ondulatorio predomina cuando λ es grande, mientras que el comportamiento corpuscular predomina cuando f es grande.

2. Justifica por qué el electrón sí manifiesta propiedades ondulatorias y, sin embargo, una partícula mucho mayor, por ejemplo, de 10 kg de masa, no las manifiesta.

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

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

Cuanto mayor es m , menor es λ . 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:

$$\lambda (\text{electrón}) = h/mv = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} / (9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 10^3 \text{ m/s}) = 7,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

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

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.

3. ¿Cuántos orbitales d puede haber en una capa o nivel de energía? ¿Por qué?

Cinco, porque al ser $l = 2$, hay cinco posibles valores permitidos para $m = -2, -1, 0, 1, 2$.

4. ¿Qué valores puede tomar el número cuántico m , para: a) un orbital $1s$; b) un orbital $3d$; c) un orbital $4p$?

Como los valores que puede tomar m , van desde $-l$ a $+l$, teniendo en cuenta que para un orbital s , $l = 0$, un orbital d , $l = 2$ y un orbital p , $l = 1$, tenemos: a) 0; b) $-2, -1, 0, 1, 2$; c) $-1, 0, 1$.

5. ¿Cuáles de los siguientes grupos de números cuánticos (listados en el orden n, l, m, s) son imposibles para un electrón en un átomo?

a) 4, 2, 0, $+1/2$; b) 3, 3, $-3, -1/2$; c) 2, 0, 1, $+1/2$; d) 4, 3, 0, $+1/2$; e) 3, 2, $-2, -1$.

b), c), e), ya que contradicen los valores permitidos para los números cuánticos.

6. Decir si el enunciado que sigue es verdadero o falso: «El número total de orbitales de una capa o nivel n viene dado por n^2 ».

Verdadero. Se deduce del principio de exclusión de Pauli.

7. El ion positivo de un elemento M tiene de configuración electrónica: $M^{2+}: 1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^4$

a) ¿Cuál es el número atómico de M?

b) ¿Cuál es la configuración de su ion M^{3+} , expresada en función del gas noble que lo antecede?

a) 24, ya que aquí Z es igual al número de electrones más dos.

b) $[Ar]d^3$.

8. Dados los iones Cl^- y K^+ :

a) Escribir sus configuraciones electrónicas e indicar los posibles números cuánticos del electrón más externo.

b) Razonar cuál de ellos tiene mayor radio.

Datos: número atómico del Cl = 17 y del K = 19.

a) El número atómico del cloro es 17 y por tanto el ión Cl^- tiene 18 e^- . Su configuración es: $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6$. El número atómico del potasio es 19 y por tanto el ión K^+ tiene 18 e^- . Su configuración es: $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6$. Los posibles valores de los números cuánticos de un electrón situado en el nivel 3 y en un orbital p son: 3, 1, -1, +1/2; 3, 1, -1, -1/2; 3, 1, 0, +1/2; 3, 1, 0, -1/2; 3, 1, 1, +1/2; 3, 1, 1, -1/2.

b) Ambos iones tienen la misma configuración electrónica, pero el ión Cl^- tiene en su núcleo 17 protones mientras que el K^+ tiene 19. Por tanto los electrones en el Cl^- están más débilmente atraídos y, en consecuencia, su radio es mayor.

9. Calcular la longitud de onda asociada a un electrón que se mueve a una velocidad de $5,0 \cdot 10^6$ m/s.

Datos: $m(e^-) = 9,1 \cdot 10^{-31}$ kg; $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J·s

$$\lambda = h/mv = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} / (9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 5,0 \cdot 10^6 \text{ m/s}) = 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

10. ¿Con cuál de las siguientes afirmaciones está asociado el número cuántico m ? a) la orientación espacial del orbital; b) la forma del orbital; c) la energía del orbital en ausencia de un campo magnético; d) el volumen efectivo del orbital.

a).

11. Si un electrón tiene un número cuántico $l = 3$, ¿qué valores de m puede tener? ¿Cómo llamamos al electrón cuyo $l = 3$?

-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3. Electrón f .

12. Indicar cuál o cuáles de los siguientes grupos de tres valores correspondientes a los números cuánticos n , l , y m , respectivamente, no son permitidos: (2, 0, 0); (2, 1, 1); (2, 2, 0); (2, 1, -1); (2, 1, 0); (2, 1, 2).

(2, 2, 0); (2, 1, 2)

13. ¿Cuántos orbitales pueden existir en el cuarto nivel energético de un átomo? De ellos, ¿cuántos pueden ser s , p , d y f ? Demostrar esto basándose en los números cuánticos.

16; 1 s , 3 p , 5 d y 7 f .

14. Escribir los números cuánticos correspondientes a: 1) un orbital $4d$, y 2) un electrón en un orbital $3s$.

1) $n = 4$, $l = 2$, y $m =$ cualquiera de los siguientes números: $-2, -1, 0, 1, 2$.

2) $n = 3$, $l = 0$, $m = 0$ y $s = 1/2$ ó $-1/2$.

15. ¿Tienen los orbitales $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$ la misma energía?

Sí, siempre que no exista alguna perturbación externa direccional (p. ej., un campo magnético).

16. a) ¿Qué se quiere decir cuando se expresa que un átomo está excitado? ¿Este átomo gana o pierde energía?

b) Explique en qué consiste el efecto Zeeman. ¿Qué número cuántico es necesario introducir para explicar este efecto?

a) Un átomo está excitado, cuando alguno/s de sus electrones no está/n situado/s en los niveles de mínima energía, es decir, no se encuentran en la configuración electrónica fundamental. Un átomo excitado tiene tendencia a emitir energía espontáneamente regresando al estado fundamental.

b) Consiste en el desdoblamiento de las líneas del espectro atómico en presencia de un campo magnético externo. Para justificar este hecho hubo que introducir el número cuántico m .

17. ¿Qué quiere decir que la configuración electrónica del átomo de magnesio es: $1s^2 2s^2 p^6 3s^2$?

Que tiene dos electrones situados en el nivel 1 en un orbital s , ocho electrones en el nivel 2 distribuidos en dos subniveles (dos electrones en el orbital s y seis electrones en orbitales p), y dos electrones en el nivel 3 situados en el orbital s .

18. Escribir las configuraciones electrónicas de los átomos normales de los siguientes elementos: ${}_{19}\text{K}$, ${}_{15}\text{P}$, ${}_{34}\text{Se}$.

K ($Z = 19$): $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 4s^1$

P ($Z = 15$): $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^3$

Se ($Z = 34$): $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^4$

19. Siendo los números atómicos del flúor, $Z = 9$, y del cinc, $Z = 30$, describir la distribución electrónica del ion fluoruro y del átomo de cinc.

F^- ($Z = 9$): $1s^2 2s^2 p^6$

Zn ($Z = 30$): $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2$

20. El elemento X tiene como configuración electrónica: $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^1$

a) ¿Cuál es el número atómico de X?

b) X se presenta naturalmente como una mezcla de ${}^{69}\text{X}$ y ${}^{71}\text{X}$. ¿Qué significan los números 69 y 71?

a) $Z = 31$.

b) Corresponden al número másico A , que es el número de protones más el de neutrones en cada caso.

PROPUESTOS EN LAS P.A.U. (Pruebas de Acceso a la Universidad)

21. a) Nombra los números cuánticos necesarios para caracterizar los electrones en los átomos. Indica su significado y posibles valores.

b) Contesta a las siguientes cuestiones relativas a un elemento con $Z = 7$ y $A = 14$:

1. Número de protones, neutrones y electrones.

2. Configuración electrónica y número de electrones desapareados en su estado fundamental.

3. Número máximo de electrones para los que: $m = 0$; $n = 2$; $l = 1$.

b) 1. Tiene 7 protones, 7 electrones y $14 - 7 = 7$ neutrones.

2. Su configuración electrónica es: $1s^2 2s^2 p^3$ y los tres electrones p estarán desapareados (cada uno en un orbital p), según la regla de máxima multiplicidad de Hund.

3. El trío de valores $n = 2$, $l = 1$ y $m = 0$, define un orbital. En cada orbital puede haber como máximo dos electrones con espines opuestos, según el principio de exclusión de Pauli.

22. Razona sobre la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

a) En un átomo, el número máximo de electrones con el número cuántico $n = 3$ es 6.

b) En un orbital $2p$ sólo puede haber 2 electrones.

c) Si en los orbitales $3d$ se colocan 6 electrones, no habrá ninguno desapareado.

a) *Falsa*. Según los valores posibles de los números cuánticos, tenemos los siguientes orbitales con $n = 3$:

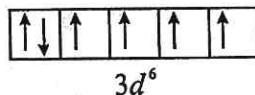
$l = 0$ (orbital s)	$m = 0$
	$m = -1$
$l = 1$ (orbital p)	$m = 0$
	$m = +1$
$l = 2$ (orbital d)	$m = -2$
	$m = -1$
	$m = 0$
	$m = +1$
	$m = +2$

Es decir, un orbital s , tres orbitales p y cinco orbitales d . Como cada uno puede albergar dos electrones, de espines contrarios ($s = +1/2$ y $s = -1/2$), tendremos un total de 18 electrones posibles.

b) *Falsa*. En un orbital (sea cual sea éste) puede haber un máximo de dos electrones de espines contrarios, pero también puede ocurrir que haya uno solo.

c) *Falsa*. La regla de máxima multiplicidad de Hund indica que, si en un mismo subnivel (en este caso el $3d$), hay disponibles varios orbitales (en este caso 5), los electrones se colocan de modo que ocupen el mayor número de ellos y, además, con espines paralelos.

Entonces, es de esperar que los 6 electrones se distribuyan en los orbitales d tal como se indica en el esquema, con lo cual habrá 4 electrones desapareados.



23. Dados los siguientes conjuntos de números cuánticos:

$$\begin{array}{ll} (2, 2, 0, 1/2) & (3, 1, -1, 1/2) \\ (2, 0, 0, -1/2) & (1, 0, 1, 1/2) \end{array}$$

explicar si es posible, o no, que existan en un átomo electrones con dichos números cuánticos. En el caso de los grupos de números cuánticos que sean posibles, ¿en qué orbitales se encontrarían los electrones correspondientes?

Para decidir si un determinado grupo de números cuánticos, referidos a un electrón en el átomo, es posible o no, hay que recordar los valores permitidos para ellos.

El número cuántico n puede tomar valores enteros a partir de 1; l puede valer un número entero desde 0 a $n - 1$; m , puede tomar valores, desde $-l$ a $+l$, incluido el 0; y s sólo puede valer $+1/2$ ó $-1/2$.

Según esto, tendremos:

Grupo (2, 2, 0, 1/2): Imposible, ya que l vale lo mismo que n .

Grupo (3, 1, -1, 1/2): Posible. Dicho electrón se encontraría en uno de los orbitales $3p$ ($n = 3, l = 1$).

Grupo (2, 0, 0, -1/2): Posible. Dicho electrón se encontraría en el orbital $2s$ ($n = 2, l = 0$).

Grupo (1, 0, 1, 1/2): Imposible, ya que m no puede tener un valor absoluto superior a l .

24. Indica de forma razonada y para un orbital $3s$ de un átomo:

- El valor de los números cuánticos, n , l y m de los electrones situados en aquel orbital.
- Cuáles son los valores posibles del cuarto número cuántico del electrón.
- Por qué en este orbital no puede haber más de dos electrones. Formula el principio en que te basas para contestar a esta pregunta.

a) Como un orbital $3s$ pertenece al 3^{er} nivel de energía, entonces $n = 3$. Al ser de tipo s , entonces $l = 0$, por lo que el único valor posible para m es $m = 0$. Los electrones situados en este orbital tendrán estos mismos valores de los tres primeros números cuánticos.

b) Los valores posibles del cuarto número cuántico o número cuántico de espín, s son $+1/2$ y $-1/2$.

c) Según el principio de exclusión de Pauli, en éste, o en cualquier otro orbital, no puede haber más de dos electrones, ya que el citado principio establece que en un mismo átomo no pueden existir dos electrones con los cuatro valores de los números cuánticos iguales. Un tercer electrón en el orbital ya repetiría los números cuánticos de alguno de los otros dos ya residentes.

UNIDAD

3

**SISTEMA
PERIÓDICO**

Solución a las cuestiones y problemas de final de unidad

1. Dadas las configuraciones siguientes:

- a) $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^3$
- b) $1s^2 2s^2 p^2$
- c) $1s^2 2s^1$
- d) $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^{10} f^{14} 5s^2 p^6 d^1 6s^2$
- e) $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^{10} f^2 5s^2 p^6 6s^2$
- f) $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6$

1) **indicar si el elemento correspondiente es representativo de transición o de transición interna; 2) decir el período al cual pertenecen; 3) de los representativos, señalar qué elementos son y a qué familia pertenecen.**

- 1) **a, b y c** son representativos, puesto que tienen completos los niveles inferiores e incompletos los niveles de valencia respectivos; **d**, de transición, puesto que en el nivel de valencia hay dos electrones ($6s^2$) y tiene incompleto el subnivel d del penúltimo nivel ($5d^1$), habiendo completado los niveles inferiores; **e**, de transición interna, al tener incompleto el subnivel f del antepenúltimo nivel ($4f^2$); **f**, gas noble, puesto que tiene completo el nivel de valencia.
- 2) El nivel de valencia de cada uno de ellos nos indica el periodo al que pertenecen. Así: **a:** 3°; **b:** 2°; **c:** 2°; **d:** 6°; **e:** 6°; **f:** 4°.
- 3) **a**, es el fósforo ($Z=15$), familia VA; **b**, es el carbono ($Z=6$), familia IV A; **c**, es el litio ($Z=3$), familia IA.

2. Escribir la estructura electrónica de los elementos con número atómico 38, 11, 14, 35 y 54. Contestar a las siguientes cuestiones justificando cada una de las respuestas:

- a) ¿A qué grupo del sistema periódico pertenece cada elemento?
- b) ¿Qué estados de oxidación serán los más frecuentes?
- c) ¿Cuáles son metales y cuáles no metales?
- d) ¿Cuál es el elemento más electropositivo y cuál el más electronegativo?

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

B ($Z=14$): $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^2$

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

D ($Z=38$): $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 5s^2$

E ($Z=54$): $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^{10} 5s^2 p^6$

- a) El grupo al que pertenece cada elemento se deduce del número de electrones de su último nivel, así: A al 1 o IA; B al 14 o IVA; C al 17 o VIIA; D al 2 o IIA; E al 18 o VIIIA.
- b) El estado de oxidación más frecuente en cada caso, depende de su tendencia a ceder o ganar electrones, así: A (+1); B (+4 y -4); C (-1); D (+2); E (0).

- c) Recordando que el carácter metálico viene dado por su mayor o menor tendencia a ceder electrones, A y D serán metales, y B y C serán no metales, en tanto que E al ser un gas noble no manifiesta carácter metálico ni no metálico.
- d) La electronegatividad aumenta de izquierda a derecha en un período y de abajo hacia arriba en un grupo, por tanto el orden será:



No se incluye el elemento E porque al ser un gas noble no se combina con otros elementos salvo en condiciones muy extremas.

- 3. Se dispone de información acerca de los tres elementos siguientes: el elemento A se encuentra en el 5.º período y grupo II de los elementos representativos. El elemento B presenta la configuración electrónica del gas noble del 3.º período cuando se encuentra en forma de anión divalente. El elemento C tiene en su núcleo 49 protones.**

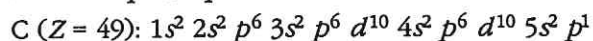
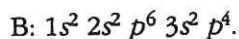
- a) **Escribir las configuraciones electrónicas fundamentales de los elementos B y C, indicando grupo, subgrupo y período en el que se hallan.**
- b) **Indicar cuál de ellos tiene mayor carácter no metálico y ordenarlos en orden decreciente de su primer potencial de ionización.**

Elemento A: Por lo dicho en el enunciado, se trata de un metal alcalinotérreo (grupo II) del 5.º período.

Elemento B: Como B^{2-} presenta la configuración electrónica del gas noble del 3.º período, B es un elemento anfígeno (familia del grupo VIA) de dicho período.

Elemento C: Al tener en su núcleo 49 protones, $Z = 49$.

- a) Las configuraciones electrónicas B y C son:



Como ya se ha dicho, B es un elemento de la familia del oxígeno del 3.º período. El elemento C pertenece a la familia del boro (p^1) y se sitúa en el 5.º período (nivel más externo, el 5.º).

- b) Recordando que en el sistema periódico el carácter no metálico aumenta hacia la derecha y hacia arriba, es indudable que B será el elemento más no metálico de los tres.

En cuanto a la 1ª energía de ionización, la más baja corresponderá al elemento A, metal alcalinotérreo, con dos electrones en el último nivel, que es el 5.º, con lo cual estarán muy poco atraídos por el núcleo.

La más elevada corresponderá al elemento B, no metal, cuyos electrones más externos están sólo en el 3.º nivel y le faltan dos para completar su octete. Entonces:



- 4. ¿Por qué el número de elementos del quinto período es 18?**

Porque el electrón diferencial entra en orbitales $5s$, $5p$ o $4d$, y en total son $2 + 6 + 10 = 18$ lugares disponibles.

5. a) Razonar si es correcta la siguiente afirmación: "En cualquier átomo, en su estado fundamental, el electrón diferencial está en la capa más externa".

b) El electrón diferencial de un elemento del sistema periódico, en su estado fundamental, tiene como números cuánticos: (4, 2, 2, 1/2). Indicar, razonadamente, entre qué valores estará comprendido el número atómico de este elemento.

a) *Falsa*. En el caso de los elementos de transición ocupa el penúltimo nivel, y en los de transición interna, el antepenúltimo.

b) El primer número cuántico nos indica que el electrón diferencial está en el nivel (capa) cuarto. El segundo número nos indica que es un orbital *d* ($l = 2$). Así pues, se trata de un elemento de transición situado en el período quinto y su número atómico estará comprendido entre el del ytrio ($Z = 39$) y el del cadmio ($Z = 48$).

6. Dados los elementos flúor, cloro, potasio y sodio, escribe su configuración electrónica y ordénalos de forma creciente según:

a) Su radio atómico.

b) Su primera energía de ionización.

c) Su electronegatividad.

F ($Z = 9$): $1s^2 2s^2 p^5$

Cl ($Z = 17$): $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^5$

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

K ($Z = 19$): $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 4s^1$

a) $F < Cl < Na < K$

b) $K < Na < Cl < F$

c) $K < Na < Cl < F$

Ver la justificación a estas respuestas en el apartado 4.3 del texto.

7. Los elementos siguientes (cuyo número másico se indica junto con el símbolo), Te (130), Xe (132), Cs (133) y Ba (134), poseen una característica común a todos ellos. Indicar de forma razonada, cuál de las siguientes propuestas es la verdadera:

a) Pertenecen todos al mismo período.

b) Los núcleos de los cuatro elementos contienen todos el mismo número de neutrones.

c) Los cuatro elementos son isótopos entre sí.

d) El estado de oxidación más probable de los cuatro elementos es +2.

Los elementos Te, Xe, Cs y Ba son todos ellos elementos representativos.

a) El Te es un anfígeno (familia del O), el Xe es un gas noble, el Cs es un metal alcalino y el Ba un metal alcalinotérreo. Su número másico parecido indica que los cuatro elementos son consecutivos en el sistema periódico. Por tanto, Te y Xe pertenecerían a un período, y Cs y Ba abrirían el período siguiente.

- b) Los núcleos de los cuatro elementos contienen todos el mismo número de neutrones, puesto que el número másico (Te-130, Xe-132, Cs-133, Ba-134) aumenta conforme se va incrementando el número de protones (2 más el Xe que el Te, etc.).
- c) Los cuatro átomos citados no son isótopos entre sí, ya que pertenecen a cuatro elementos diferentes y, por ello, poseen distinto número de protones. (Recuérdese que isótopos son átomos que poseen el mismo número de protones pero distinto número de neutrones).
- d) Según las familias a las que pertenece cada uno, los estados de oxidación más probables son:

Te: -2; Xe: 0; Cs: +1; Ba: +2.

8. Se sabe que el potencial de ionización del Na es menor que el del Cl. Clasificar razonadamente los dos elementos, uno como oxidante y el otro como reductor.

El sodio, al tener un potencial de ionización menor que el cloro, pierde sus electrones con más facilidad. Es decir: el sodio es un reductor, y el cloro, un oxidante.

(Nota: El razonamiento es válido en este caso, pero conviene advertir que el potencial de ionización no es el único factor que permite justificar el poder oxidante o reductor de un elemento).

9. Ordenar los siguientes átomos e iones según el orden creciente de sus tamaños: Ar, S²⁻, K⁺, Cl⁻, Li⁺.

Li⁺ < K⁺ < Ar < Cl⁻ < S²⁻, ya que los cuatro últimos son isoelectrónicos y la carga nuclear disminuye del K⁺ al S²⁻.

10. La tabla adjunta da las energías de ionización (eV) del litio, el sodio y el potasio:

	1ª	2ª	3ª	4ª
Li	5,4	75,6	122,5	—
Na	5,1	47,3	71,9	99,1
K	4,3	31,8	46,1	61,1

- a) ¿Por qué la primera energía de ionización disminuye del Li al K?
- b) ¿Por qué la segunda energía de ionización de cada elemento es mucho mayor que la primera?
- c) ¿Por qué no se da el valor de la cuarta energía de ionización del Li?
- a) El electrón exterior está más lejos del núcleo y además es repelido por los electrones interiores.
- b) El segundo electrón se arranca de un ión positivo y además de un nivel inferior completo.
- c) Porque sólo tiene tres electrones.

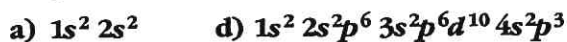
11. Sabiendo que el número atómico del nitrógeno es 7, escribir la configuración electrónica externa del arsénico.



12. ¿Por qué el número de elementos de cada serie de transición interna es de 14? ¿A qué es debido que sus propiedades químicas sean prácticamente iguales?

Porque el electrón diferencial entra en orbitales f , y en ellos caben 14 electrones. Todos ellos tienen el último y el penúltimo nivel idénticos y, como sabemos, las propiedades químicas dependen, casi exclusivamente, del número de electrones de último nivel.

13. ¿A qué elementos pertenecen las configuraciones electrónicas siguientes?

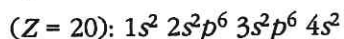


- a) Be.
b) He.
c) O.
d) As.
e) Ne.
f) Al (excitado).

14. Se tiene un elemento de $Z = 20$. Explicar de manera razonada:

- a) Su configuración electrónica, su nombre y el tipo de elemento que es.
b) Su situación en el sistema periódico.
c) Valencias más probables que puede presentar.
d) Números cuánticos de su electrón diferencial.

- a), b) Recordando el orden creciente de energía de los orbitales (ver unidad 3, fig. 16), la configuración electrónica del elemento de $Z = 20$ es:



Dada su configuración electrónica más externa, se trata de un metal alcalinotérreo (s^2 y los orbitales d del penúltimo nivel, vacíos) perteneciente al 4º periodo ($4s^2$).

Así pues, será el tercer elemento de la familia de los alcalinotérreos, es decir, el calcio, Ca.

Otro elemento de su mismo grupo es, por ejemplo, el primero de la serie: el berilio, Be.

- c) La única forma que tiene el Ca de reaccionar es cediendo los dos electrones de valencia y convirtiéndose en su ión, Ca^{2+} . Por ello presentará una electrovalencia de +2.

- d) Teniendo en cuenta que el electrón diferenciador está en el 4º nivel ($n = 4$) y en un orbital s ($l = 0$), sus números cuánticos serán:
- $$n = 4, \quad l = 0, \quad m_l = 0, \quad m_s = +1/2.$$
- (Otra posibilidad sería con $m_s = -1/2$).
15. El número de electrones de los elementos A, B, C, D y E es, respectivamente, 2, 11, 9, 12 y 13. Señalar cuál de ellos:
- Corresponde a un gas noble.
 - Es el más electronegativo.
 - Es un metal alcalino.
 - Presenta valencia 3.
 - Puede formar un nitrato cuya fórmula es $X(\text{NO}_3)_2$.
- a) A.
b) C.
c) B.
d) E.
e) D.
16. Ordenar los siguientes elementos según el orden creciente de sus energías de ionización (primera): F, Na, Cs, Ne.
- $$\text{Cs} < \text{Na} < \text{F} < \text{Ne}.$$
17. Considerando los elementos Br, Se y Te, señalar razonadamente cuál de ellos tiene:
- Mayor electronegatividad.
 - Mayor energía de ionización.
 - Afinidad electrónica menor.
- a) Br.
b) Br.
c) Te.
18. Los metales del grupo IIA se combinan con los halógenos formando sales. Escribir la ecuación general para estas reacciones, representando los metales por M, y los halógenos, por X.
- $$\text{M} + \text{X}_2 \rightarrow \text{MX}_2.$$
19. El número de protones en los núcleos de 5 elementos es el siguiente:
- $$V = 9; \quad W = 16; \quad X = 17; \quad Y = 19; \quad Z = 20$$
- Cuál de ellos es:
- Un metal alcalino.
 - El más electronegativo.

c) El de menor potencial de ionización.

d) El de valencia iónica -2.

Teniendo en cuenta el orden creciente de energía de los orbitales (ver u. 3, fig. 16), tendremos:

V ($Z = 9$): $1s^2 2s^2 p^5$

W ($Z = 16$): $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^4$

X ($Z = 17$): $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^5$

Y ($Z = 19$): $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 4s^1$

Z ($Z = 20$): $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 4s^2$

Se trata de flúor, azufre, cloro, potasio y calcio, respectivamente:

- Un metal alcalino tiene de configuración electrónica de la última capa ns^1 ; el único elemento con dicha configuración es el Y (el potasio).
- Recordando el concepto de electronegatividad y su variación en el Sistema Periódico (aumenta hacia arriba y hacia la derecha), el elemento más electro-negativo sería el V (el flúor).
- El elemento de menor potencial de ionización suele coincidir con el menos electronegativo, que, teniendo en cuenta lo dicho en el apartado anterior, sería el Y.
- Un elemento de valencia iónica -2, ha de ganar 2 e^- para así alcanzar configuración electrónica de gas noble. El único elemento que tiene esta circunstancia es el W (el azufre).

20. Los átomos de un elemento del 5º periodo del sistema periódico, en su estado fundamental:

a) ¿Tienen orbitales "f"?

b) ¿Tienen electrones en esos orbitales?

Razónense las repuestas.

- En cierto modo puede decirse que cualquier átomo posee orbitales f aunque estos se encuentren desocupados. Así, el mismo átomo de hidrógeno que tiene un solo electrón y que, en su estado fundamental, se encuentra en el orbital $1s$ posee orbitales f , que se hacen efectivos cuando dicho electrón, excitado, ocupa alguno de ellos.
- Los elementos del 5º periodo, aun poseyendo orbitales f , no tienen electrones en dichos orbitales. En efecto, los orbitales de valencia $5s$ y $5p$, que abren y cierran el 5º periodo, están energéticamente por debajo de los $4f$. Los orbitales $4f$ se completan por los elementos del 6º periodo, dando lugar a la 1ª serie de elementos de transición interna.

21. Considerar el elemento cuya configuración electrónica es la siguiente:

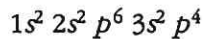
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

a) ¿De qué elemento se trata?

b) ¿Cuál es su situación en el sistema periódico?

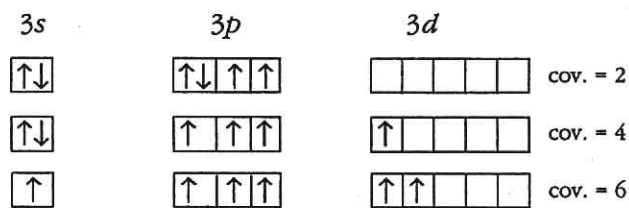
c) ¿Con qué valencia o valencias puede actuar?

a) y b) Si el elemento tiene como configuración electrónica:



entonces dicho elemento es un anfígeno (grupo del O), por tener configuración externa $s^2 p^4$. (Pertenece al 3^{er} período, por ser el 3^o su nivel de valencia). Así pues, será el segundo elemento de la familia del O, esto es, el azufre, S.

c) Como en el 3^{er} nivel aparecen ya los orbitales $3d$ a unas energías no muy alejadas de los $3s$ y $3p$, pueden promocionarse electrones a estos orbitales $3d$, con lo que el número de electrones desapareados, y con ello la covalencia, puede ser 2, 4 y 6.



Por otra parte, el átomo de S puede captar dos electrones para adquirir configuración de gas noble, con lo cual la electrovalencia del S es -2 .

UNIDAD

4

**ENLACE
QUÍMICO**

Solución a las cuestiones y problemas de final de unidad

1. ¿Cuál será la electrovalencia de los siguientes elementos: Al, K, Br, Ne?

Teniendo en cuenta la configuración electrónica del nivel de valencia, en cada caso, tendremos: Al: +3; K: +1; Br: -1; Ne: 0.

2. Calcular la energía de red o reticular del MgO si en la formación a partir de sus elementos se desprenden 602 kJ/mol.

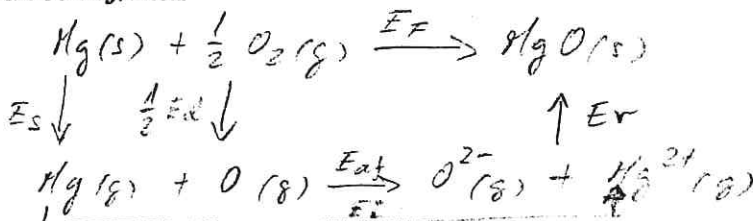
Datos:

$$E_s(\text{Mg}) = 148 \text{ kJ/mol};$$

$$E_i(\text{Mg}) = 1.450 \text{ kJ/mol};$$

$$E_d(\text{O}_2) = 250 \text{ kJ/mol};$$

$$E_{af}(\text{O}) = 844 \text{ kJ/mol}.$$



Haciendo uso del ciclo de Born-Haber, sumamos todas las energías desprendidas, de un lado, y las absorbidas de otro; así: energía desprendida = 844 kJ/mol, y energía absorbida = 1.723 kJ/mol. Existe un déficit de energía de 879 kJ/mol. Puesto que en la formación de un mol de MgO se desprenden 602 kJ, la energía reticular debe ser tal que compense el defecto de energía y aporte, además, la que se desprende:

$$E_r = E_F - E_s - \frac{1}{2} E_d - E_{at} - E_i = -602 - 148 - 125 - (-344) - 1450 = -1481 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Energía reticular} = 879 + 602 = 1.481 \text{ kJ/mol}.$$

3. Clasificar cada uno de los sólidos siguientes en su tipo correspondiente:

- Amalgama de dentista (70% de Hg y 30% de Cu).
- Bolas de naftalina (naftaleno, C_{10}H_8).
- Carburo de wolframio, WC.
- Cloruro de rubidio, RbCl.

Asignar a cada uno de ellos la propiedad siguiente que les cuadre más: 1) Duro como el diamante. 2) Blando como la cera. 3) Punto de fusión por encima de los 2.000 K. 4) Conductividad eléctrica elevada. 5) Maleable. 6) Con brillo metálico. 7) Cristal que se quiebra fácilmente al golpearlo. 8) Soluble en agua, dando una disolución conductora. 9) Aislador que se convierte en conductor eléctrico al fundirse. 10) Con olor fácilmente detectable.

a) metálico; b) molecular; c) red covalente; d) iónico.

Propiedades: 1 al c; 2 al b; 3 al c; 4 al a; 5 al a; 6 al a; 7 al d; 8 al d; 9 al d; 10 al b.

4. Indicar el número de pares de electrones enlazantes y no enlazantes en el entorno del átomo central de las siguientes moléculas: H_2O , PBr_3 , BCl_3 , CO_2 .

H_2O : 2 enlazantes y 2 no enlazantes.

PBr_3 : 3 enlazantes y 1 no enlazante.

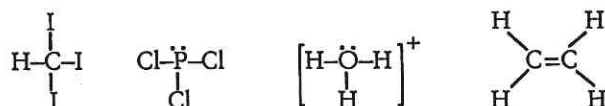
BCl_3 : 3 enlazantes y ninguno no enlazante.

CO_2 : 4 enlazantes y ninguno no enlazante.

5. a) Escribir las estructuras de Lewis para cada uno de los siguientes iones o moléculas: CHI_3 , PCl_3 , H_3O^+ y C_2H_4 .

b) Explicar la geometría esperada para las moléculas de CHI_3 y de PCl_3 .

a)



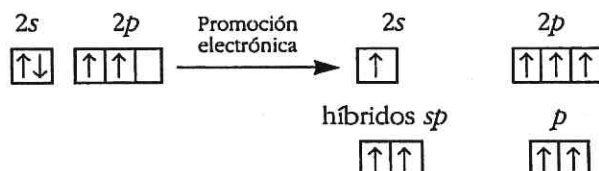
b) CHI_3 tetraédrica irregular. PCl_3 piramidal.

6. De los siguientes compuestos: NCl_5 y PCl_5 , uno de ellos no puede existir. ¿Cuál es y por qué?

No puede existir el NCl_5 , puesto que el N, al no tener orbitales d de valencia, no puede presentar covalencia 5.

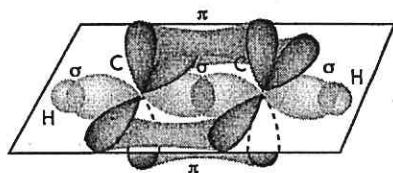
7. Utilizando la teoría de hibridación de orbitales, explicar las estructuras y geometrías de las moléculas de etino, agua y amoníaco.

La estructura de la molécula de etino es $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$. Para formar los triples enlaces, el átomo de C adopta la hibridación sp .



Los dos híbridos sp se orientan en la misma línea, formando ángulo de 90° con los dos orbitales p .

El triple enlace $\text{C}\equiv\text{C}$ está constituido por un enlace σ , a través de un orbital híbrido sp de cada átomo y dos enlaces π , donde intervienen los orbitales p . Los enlaces con los H son σ , formados por solapamiento del segundo orbital híbrido sp del C con el orbital s del H. La molécula tendrá geometría lineal:



La estructura de la molécula de agua es $\text{H}-\text{O}-\text{H}$. Su geometría viene determinada por la configuración del átomo de oxígeno:

O ($Z = 8$): $1s^2 2s^2 p^4$ (p_x^2, p_y^1, p_z^1). Puede suponerse hibridación sp^3 para el O, utilizando dos orbitales híbridos para formar enlaces con los H y dos orbitales híbridos para albergar dos pares de electrones no enlazantes. Puesto que los cuatro

orbitales híbridos se disponen tetraédricamente, la molécula presenta geometría angular, con ángulos teóricos de $109,5^\circ$.

La estructura del amoníaco es:



La geometría de la molécula de amoníaco viene determinada por la configuración del átomo de nitrógeno:

N ($Z = 7$): $1s^2 2s^2 p^3$ (p_x^1, p_y^1, p_z^1). Puede suponerse hibridación sp^3 para el nitrógeno, utilizando tres de los orbitales híbridos para formar enlaces con los H y dejando el cuarto híbrido para albergar el par de electrones no enlazante.

Puesto que los cuatro híbridos sp^3 se disponen tetraédricamente, la molécula presenta geometría piramidal.

8. Representar las estructuras de Lewis, indicando la geometría molecular (RPECV) y el momento dipolar (0 o $\neq 0$ de las siguientes moléculas: SO_2 , CS_2 y HCN .

Las estructuras de Lewis de SO_2 , CS_2 y HCN son:



Teniendo en cuenta que el método RPECV considera que los pares de electrones que rodean al átomo central se disponen lo más alejados posible, y que a efectos de la distribución de pares en el espacio, el doble y el triple enlace se tratan como si fuesen enlaces sencillos, la primera molécula (SO_2) será angular, dado que los tres pares que rodean al S estarán dirigidos hacia los vértices de un triángulo equilátero, y la segunda (CS_2) y la tercera (HCN) serán lineales, puesto que dos pares rodeando al átomo central se colocan formando un ángulo de 180° .

La única que tendría momento dipolar cero sería el CS_2 , puesto que al ser la molécula lineal se compensarían los momentos.

9. Elegir, de cada uno de los siguientes pares de sustancias, el que tenga mayor punto de ebullición. Explicar en cada caso la razón de la elección.

a) HF o HCl.

b) Br_2 o ICl .

c) CH_4 o C_2H_6 .

d) C_2H_6 o CH_3OH .

a) HF. Puesto que entre sus moléculas existen enlaces de hidrógeno.

b) ICl . Además de las fuerzas de Van der Waals (que también existen y son de similar magnitud en el Br_2), actúan fuerzas entre dipolos al ser la molécula polar.

c) C_2H_6 . Las fuerzas de Van der Waals son mayores.

d) CH_3OH . Además de las fuerzas de Van der Waals se forman enlaces de hidrógeno entre sus moléculas.

10. Considerando dos metales como el Be y el Ge, razonar por qué:

a) El Ge presenta más resistencia eléctrica que el Be.

b) Al aumentar la temperatura, la resistencia del Ge disminuye y la del Be aumenta.

a) y b) El Be es un conductor. La banda de valencia y la de conducción están solapadas; además existen huecos en la banda de valencia y los electrones pueden moverse con facilidad, por lo que presenta baja resistencia eléctrica. La conductividad del Be es electrónica; al aumentar la temperatura aumenta la vibración de los átomos de la red y se dificulta la movilidad de los electrones, aumentando así la resistencia. El Ge es un semiconductor. La banda de valencia está totalmente llena, y entre la banda de valencia y la de conducción existe una pequeña separación energética que hace que presente mayor resistencia eléctrica. Sólo los electrones que puedan saltar esa barrera energética tendrán libertad de movimiento y esto se ve favorecido por la agitación térmica (el aumento de temperatura).

11. Mostrar que los compuestos NaF y MgO tienen la misma configuración electrónica.

Ambos compuestos son iónicos. En el primero, el ión Na^+ y el ión F^- . En el segundo, los iones Mg^{2+} y O^{2-} . Las configuraciones electrónicas de cada ión son: Na^+ : $1s^2 2s^2 p^6$; F^- : $1s^2 2s^2 p^6$; Mg^{2+} : $1s^2 2s^2 p^6$; O^{2-} : $1s^2 2s^2 p^6$.

Como se ve, tienen todos la misma configuración electrónica.

12. Calcular la energía reticular del KCl sabiendo que en la formación a partir de sus elementos se liberan 437 kJ/mol.

Datos:

$$E_s (\text{K}) = 89 \text{ kJ/mol};$$

$$E_i (\text{K}) = 418 \text{ kJ/mol};$$

$$E_d (\text{Cl}_2) = 244 \text{ kJ/mol};$$

$$E_{af} (\text{Cl}) = 348 \text{ kJ/mol}.$$

Tal como hemos visto en el problema 2, sumando las energías absorbidas tendremos 629 kJ/mol, y sumando las energías desprendidas, 348 kJ/mol, es decir, hay un defecto de energía de 281 kJ/mol. Como en la formación de un mol se desprenden 437 kJ, la energía reticular debe ser la suma de ambas cantidades: 718 kJ/mol.

13. Di cuál(es) de estas propiedades solo se dan en un sólido iónico:

a) Temperatura de fusión baja.

b) Conducen la electricidad en estado sólido.

c) Se disuelven en agua y producen una disolución que contiene principalmente moléculas.

d) Cuando se funden, conducen la electricidad.

La única que corresponde a un sólido iónico es la **d**.

14. De las siguientes sales:

CsF; LiBr; NaCl; LiI, KBr; LiCl; LiF; CsI,

una de ellas es muy poco soluble en agua. ¿Cuál es y por qué?

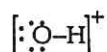
LiF, pues al ser los dos iones los más pequeños, la fuerza de atracción entre ellos es grande y también será grande su energía reticular.

15. Ordenar los siguientes compuestos según sus puntos de fusión creciente y justificar dicha ordenación:

KF, RbI, RbF, CaF₂

RbI < RbF < KF < CaF₂. El punto de fusión aumenta al disminuir el radio de los iones (mayor fuerza de atracción), y también al aumentar la carga de los iones (caso del CaF₂).

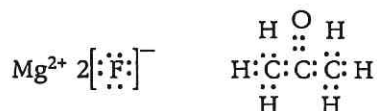
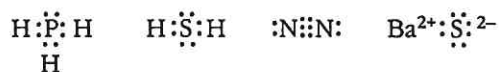
16. Representar el ion OH⁻ mediante un diagrama de puntos. Hacer un recuento de electrones para comprobar que tiene una carga negativa.



Hay 8 electrones de valencia más dos electrones del primer nivel del átomo de O, es decir 10 e. Sin embargo, hay 9 protones: 8p del oxígeno y 1p del hidrógeno. De ahí que el ión hidróxido tenga carga -1.

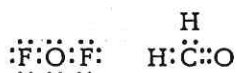
17. Explicar, mediante diagramas de puntos o de Lewis, la formación de las siguientes moléculas:

PH₃; H₂S; N₂; BaS; MgF₂; CH₃COCH₃



18. Dibujar la estructura de Lewis e indicar si las siguientes moléculas tendrán o no enlaces múltiples:

HCN; CS₂; CO₂; OF₂; H₂CO



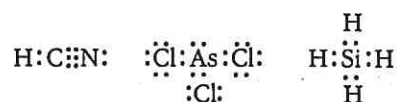
Tienen enlaces múltiples: HCN, CS₂, CO₂ y HCHO.

19. Identificar todos los tipos de enlace que se deben encontrar en un cristal de sulfato de litio.

Enlace iónico entre Li⁺ y SO₄²⁻. Enlace covalente entre el S y el O en el SO₄²⁻.

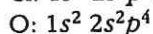
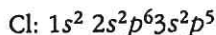
20. Deducir la geometría de las siguientes moléculas por el método RPECV:

HCN, AsCl₃, SiH₄



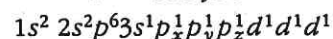
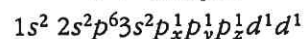
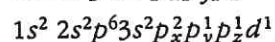
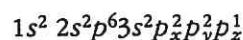
- b) En el H_2O , 2 pares enlazantes y 2 no enlazantes; en el BeCl_2 , 2 pares enlazantes y 0 no enlazantes; en el BCl_3 , 3 pares enlazantes y 0 no enlazantes.
 c) El H_2O , angular; el BeCl_2 , lineal; el BCl_3 , triangular plana.

24. Describir la configuración electrónica de los átomos de cloro ($Z = 17$) y de oxígeno ($Z = 8$) y deducir de ahí su electrovalencia y su covalencia.

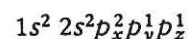


La electrovalencia del Cl es -1 , y la de O, es -2 puesto que pueden ganar uno y dos electrones, respectivamente, para alcanzar la configuración de gas noble.

El cloro puede presentar covalencia 1, 3, 5 y 7 puesto que, al tener disponibles orbitales d de valencia, puede tener, por promoción electrónica, uno, tres, cinco o siete electrones desapareados:



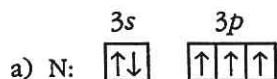
El oxígeno sólo puede presentar covalencia 2 al no tener disponibles orbitales d de valencia:



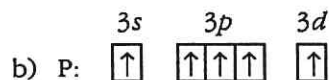
25. Explicar según la teoría del enlace de valencia la existencia de las moléculas de:

a) Nitrógeno.

b) Pentacloruro de fósforo.



El $\text{N} \equiv \text{N}$ se produce por solapamiento de los orbitales p de ambos N. Dos de ellos frontalmente, enlace σ , y los otros lateralmente, (dos enlaces π).



El P utiliza en su unión con el Cl cinco orbitales híbridos del tipo sp^3d , solapando con los cinco orbitales p , semilenos de cada Cl.

26. Considerando los compuestos PCl_3 y PCl_5 , indicar:

a) ¿Cuál de ellos adopta hibridación y de qué tipo?

b) La geometría de la molécula de PCl_3 por el método RPECV.

a) Ambos pueden explicarse mediante la formación de orbitales híbridos. El PCl_3 , admitiendo hibridación sp^3 . El PCl_5 , admitiendo hibridación sp^3d .

b) Según lo explicado en el problema 20 para el AsCl_3 , será piramidal.

27. Si la molécula de BI_3 es apolar teniendo enlaces polares, ¿cuál puede ser su geometría?

Puesto que el B está rodeado de 3 pares de electrones, será triangular plana.

28. A la vista de una tabla de electronegatividades, predecir el carácter iónico o covalente de:

- a) Óxidos alcalinos.
- b) Sulfuros alcalinotérreos.
- c) Haluros de aluminio.

a) Iónicos; b) iónicos; c) covalentes (el AlF_3 con bastante carácter iónico).

29. ¿Tiene el SiH_3F momento dipolar? Explicarlo.

Sí. Porque el μ del enlace Si-F es mayor que el μ resultante de los tres enlaces Si-H.

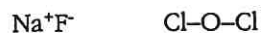
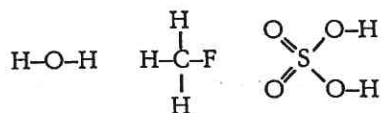
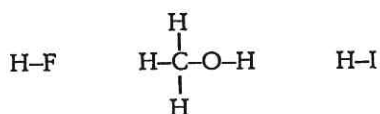
30. La distancia de enlace de HCl y HI es de 127 y 162 pm, respectivamente, siendo su porcentaje de carácter iónico del 17% y 4%, respectivamente. ¿Cuál de ellos tendrá un momento dipolar mayor?

El HCl, puesto que el producto distancia de enlace por tanto por ciento de carácter iónico (proporcional a μ) es mayor.

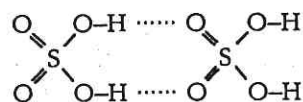
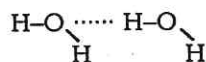
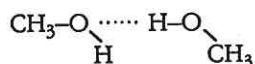
31. Desarrollar las fórmulas de las siguientes moléculas:

HF ; CH_3OH ; HI ; H_2O ; CH_3F ; H_2SO_4 ; NaF ; Cl_2O .

Indicar, en cada caso, si se forman o no enlaces de hidrógeno (en caso afirmativo, dibujar un esquema). Señalar en cuál de ellas los enlaces de hidrógeno poseen la mayor fortaleza.



Se forman enlaces de hidrógeno en el HF, H_2O , CH_3OH y H_2SO_4 , y la fortaleza de **cada uno** de los enlaces de hidrógeno disminuye en el orden indicado.



32. Considerando los dos compuestos, PCl_3 y PCl_5 , indicar:

a) Qué tipo de sustancias son.

b)Cuál de ellos tendrá puntos de fusión y ebullición más elevados.

a) moleculares; b) PCl_5 por ser mayor su masa molecular (su número total de electrones).

33. Explicar qué tipo de fuerzas de atracción o enlace químico han de romperse al disolver yodo en alcohol para preparar tintura de yodo.

Fuerzas intermoleculares de Van der Waals.

34. El carburo de silicio (carborundo) se obtiene, junto a monóxido de carbono, al calentar arena con carbón. Escribir la ecuación de la reacción. ¿Cómo puede explicarse que sea una sustancia dura (se emplea como abrasivo) y de alto punto de fusión, en función de su estructura?

La reacción es: $\text{SiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{SiC} + \text{CO}\uparrow$

Su dureza se explica porque su estructura es de red covalente, similar a la del diamante, pero situándose alternativamente el Si y el C.

35. Indicar qué tipo de enlace predomina en las siguientes sustancias:

a) Yodo.

b) Bromuro de potasio.

c) Potasio.

d) Fosforo de hidrógeno.

a) Covalente; b) iónico; c) metálico; d) covalente.

36. Ordenar razonadamente los sólidos siguientes en orden creciente de puntos de fusión:

SiO_2 ; I_2 ; NaCl .

$\text{I}_2 < \text{NaCl} < \text{SiO}_2$. El I_2 es un sólido molecular, el NaCl es iónico y el SiO_2 es un sólido de red covalente (mayor p.f.).

37. Dadas las siguientes sustancias:

H_2 , NaF , H_2O , C (diamante), CaSO_4

a) Explicar el tipo de enlace que presenta cada una.

b) El estado de agregación que se esperaría para ellas en condiciones ordinarias.

a) H_2 y H_2O enlace covalente (sustancias moleculares); C (diamante) enlace covalente (sustancia de red covalente); NaF y CaSO_4 enlace iónico (sustancias iónicas). En el ión SO_4^{2-} hay enlaces covalentes entre el S y el O.

b) H_2 : gas; NaF : sólido; H_2O : líquido; C (diamante): sólido; CaSO_4 : sólido.

38. La llamada banda prohibida, al igual que las bandas de valencia y de conducción, ¿está formada por OM?

No. Los OM originan las bandas de valencia y de conducción. La llamada banda prohibida es la separación energética que existe entre las dos anteriores en los semiconductores y en los aislantes. No es realmente una banda.

39. **Predecir el orden creciente de los puntos de fusión de las siguientes sustancias:**
óxido de dicloro, cloro, cloruro sódico y tetracloruro de carbono.
Explicar la razón de dicha predicción.
 $\text{Cl}_2 < \text{OCl}_2 < \text{CCl}_4 < \text{NaCl}$
Los tres primeros son moleculares, en orden creciente de su masa molecular (o número de electrones). El cuarto es iónico.
40. **Razonar qué tipo de sustancias son las siguientes:**
magnesio, sulfato de litio y etano.
Predecir sus propiedades en cuanto a:
a) **Estado de agregación en condiciones ordinarias.**
b) **Solubilidad en agua.**
c) **Conductividad eléctrica.**
Mg: metálico; a) sólido; b) insoluble; c) muy buen conductor.
 Li_2SO_4 : iónico; b) soluble; c) no conduce en estado sólido, pero sí fundido o en disolución.
 $\text{CH}_3\text{-CH}_3$: molecular; a) gaseoso; b) insoluble; c) mal conductor.
41. **Entre las siguientes sustancias:**
a) **Litio.**
b) **Diamante.**
c) **Bromuro de cesio.**
d) **Agua.**
1) **¿Cuál de ellas está formada por moléculas unidas por enlace de hidrógeno?**
2) **¿Cuál de ellas es muy conductora en su estado natural?**
3) **¿Cuál de ellas presenta mayor punto de fusión?**
4) **¿Cuál de ellas es un aislante, pero conduce la corriente al disolverla en agua?**
1) Agua; 2) litio; 3) diamante; 4) bromuro de cesio.
42. **Describir algunos ensayos sencillos que se podrían hacer con un sólido para averiguar si es molecular, de red covalente, iónico o metálico.**
Medir su conductividad eléctrica en estado sólido y fundido.
Determinar sus puntos de fusión y ebullición. Estudiar su solubilidad en distintos disolventes. Determinar su dureza.
43. **Para las especies que a continuación se señalan:**
sulfuro de hidrógeno, nitrógeno molecular, mercurio, fluoruro de litio, indicar, razonando la respuesta:
a) **Qué tipo de enlace será el que existe entre sus átomos.**
b) **Cuál será el estado de agregación a 25 °C y 1 atm de presión.**

c) Cuáles serán solubles en agua.

d)Cuál será la de menor punto de fusión y cuál la de mayor.

- a) En el H_2S , covalente; en el N_2 , covalente; en el Hg, metálico; en el LiF, iónico.
b) Para las sustancias anteriores, respectivamente: gas, gas, líquido, sólido.
c) El H_2S se disuelve moderadamente por reacción con el agua dando $\text{S}^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+$. El N_2 es algo soluble, disminuyendo la solubilidad rápidamente con la temperatura. El Hg es insoluble. El LiF, siendo un compuesto iónico, presenta baja solubilidad en agua, debido a su elevada energía reticular.
d) El N_2 tendrá el menor p.f. (entre sus moléculas sólo existen fuerzas de Van der Waals) y el LiF tendrá el mayor p.f. (compuesto iónico).

44. Teniendo en cuenta la energía de red de los compuestos iónicos, contestar, razonadamente, a las siguientes cuestiones:

- a) ¿Cuál de los siguientes compuestos tendrá mayor punto de fusión: NaF o KBr?
b) ¿Cuál de los siguientes compuestos será más soluble en agua: MgO o CaS?

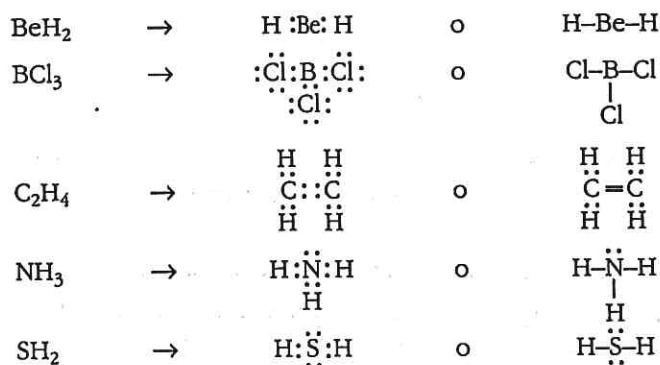
- a) Ambos compuestos son sólidos iónicos. Para fundirlos deben vencerse las fuerzas electrostáticas entre los iones y estas, según la ley de Coulomb, son directamente proporcionales al producto de sus cargas e inversamente proporcionales al cuadrado de la distancia entre ellas. En ambos compuestos las cargas son iguales (iones monopositivos) y la distancia entre los iones es menor en el NaF por tener el Na^+ menor tamaño que el K^+ y el F^- menor tamaño que el Br^- . En consecuencia, tiene mayor punto de fusión el NaF.
b) Siguiendo el mismo razonamiento podemos concluir que el CaS es más soluble puesto que la fuerza electrostática entre sus iones será menor.

45. Se pide:

a) Dibujar las estructuras de Lewis de las especies químicas siguientes: hidruro de berilio, tricloruro de boro, etileno, amoníaco e hidruro de azufre.

b) Justificar la geometría de estas sustancias e indicar si hay alguna que sea polar.

a) Las estructuras de Lewis son las siguientes:



b) Hacemos uso del método RPECV:

BeH_2 : El Be está rodeado de dos pares de electrones; la molécula es lineal y, por razones de simetría, apolar. BCl_3 : El B está rodeado de tres pares de electrones, la molécula es triangular plana y, por las mismas razones, apolar.

C_2H_4 : Los dos átomos de carbono distribuyen los electrones en un plano; la molécula es plana y apolar.

NH_3 : Los cuatro pares que rodean al N se distribuyen en los vértices de un tetraedro, pero uno de ellos es no enlazante; la molécula es piramidal y polar (no se anulan los momentos de los enlaces N-H).

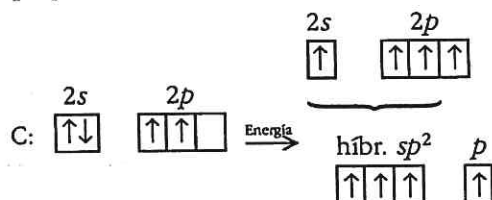
SH_2 : Los cuatro pares que rodean al S se distribuyen en los vértices de un tetraedro, pero dos de ellos son no enlazantes; la molécula es angular y, por tanto, polar.

46. En la molécula de eteno:

a) ¿Qué hibridación presentan los átomos de carbono?

b) Explicar cómo se forma el doble enlace según la teoría del enlace de valencia.

a) La molécula de eteno, al poseer un doble enlace $\text{C} = \text{C}$, sugiere hibridación sp^2 para los átomos de carbono. Esquemáticamente:



b) Los carbonos se unen solapándose un híbrido sp^2 de cada carbono, para formar un enlace σ . A cada carbono le queda un orbital p con un electrón, situado perpendicularmente al plano de la molécula; estos orbitales se solapan lateralmente formando un enlace π .

47. Explica qué tipo de enlace químico debe romperse o qué fuerzas de atracción deben vencerse para:

a) Fundir cloruro de sodio.

b) Hervir agua.

c) Fundir hierro.

d) Evaporar nitrógeno líquido.

a) Deben romperse las fuerzas electrostáticas entre iones. Se necesitan altas temperaturas.

b) Entre las moléculas de agua existen enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals (muy débiles). Hay que romper fundamentalmente los enlaces de hidrógeno.

c) Debe romperse el enlace metálico que existe entre sus átomos.

d) Las moléculas de nitrógeno están unidas por fuerzas de Van der Waals de dispersión que son las que hay que vencer en este caso.

48. Para las moléculas de amoníaco y metano:

- Indicar razonadamente la geometría que presentan.
- Justificar la polaridad de cada una de ellas.



- En el amoníaco el N está rodeado de cuatro pares de electrones que se dirigen a los vértices de un tetraedro, siendo uno de ellos no enlazante. Por consiguiente tiene geometría piramidal. En el metano el C se rodea de cuatro pares enlazantes y la molécula es tetraédrica.
- El enlace N-H es polar y la molécula de amoníaco también lo es puesto que se suman (vectorialmente) los momentos dipolares de los tres enlaces. El enlace C-H es débilmente polar, pero la disposición tetraédrica de los cuatro enlaces hace que se anulen los dipolos, dando momento dipolar cero para la molécula de metano.

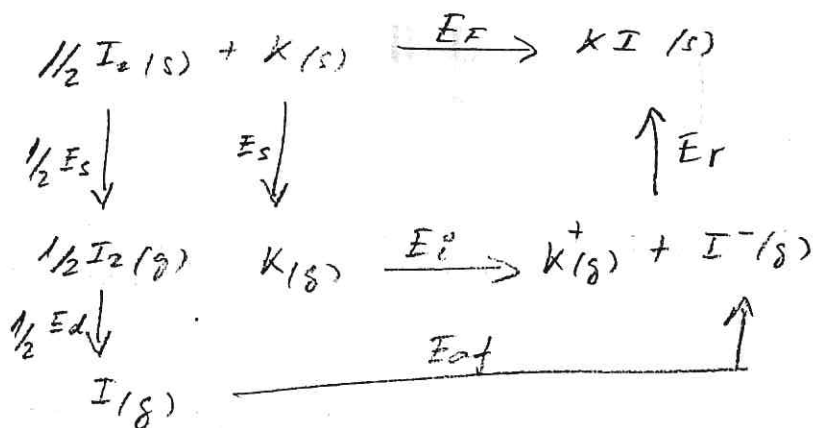
49. A partir de los datos que se dan a continuación, calcular la afinidad electrónica del I(g) mediante el ciclo de Born-Haber.

Datos: calor estándar de formación del KI(s) = $-327 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; calor de sublimación del K(s) = $90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; calor de sublimación del I₂(s) = $62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; energía de disociación del I₂(g) = $149 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; energía de ionización del K(g) = $418 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; energía reticular del KI(s) = $-633 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

El ciclo de Born-Haber (aplicación de la ley de Hess) permite afirmar que el calor de formación del KI (s) será la suma de todas las energías puestas en juego por el camino indirecto, es decir:

$$-327 = 90 + 418 + 62/2 + 149/2 + E_{af} + (-633),$$

de donde $E_{af} = -308 \text{ kJ/mol}$.



$$E_F = \frac{1}{2} E_{SI_2} + E_{SK} + \frac{1}{2} E_d + E_i^0 + E_{af} + E_R$$

$$E_{af} = E_F - \frac{1}{2} E_{SI_2} - E_{SK} - \frac{1}{2} E_d - E_i^0 - E_R = -327 - \frac{1}{2} 62 - 90 - \frac{1}{2} 149 -$$

Unidad 5. Enlace químico.

$$-418 - (-633) = -307.5 \text{ kJ/mol}$$

PRUEBA DE ACCESO A LA UNIVERSIDAD

CAPÍTULOS 1, 2 y 3: TEORÍA ATÓMICA. ESTRUCTURA ATÓMICA. SISTEMA PERIÓDICO

- 1.- a) Escriba las configuraciones electrónicas de los iones siguientes: Na^+ ($Z=11$) y F^- ($Z=9$).
b) Justifique que el ion Na^+ tiene menor radio que el ion F^- .
c) Justifique que la energía de ionización del sodio es menor que la del flúor.

- 2.- Dados los elementos A ($Z=13$), B ($Z=9$) y C ($Z=19$)
a) Escriba sus configuraciones electrónicas.
b) Ordénelos de menor a mayor electronegatividad.
c) Razone cuál tiene mayor volumen.

- 3.- a) Defina afinidad electrónica.
b) ¿Qué criterio se sigue para ordenar los elementos en la tabla periódica?
c) ¿Justifique cómo varía la energía de ionización a lo largo de un periodo?

- 4.- a) ¿Por qué el volumen atómico aumenta al bajar en un grupo de la tabla periódica?
b) ¿Por qué los espectros atómicos son discontinuos?
c) Defina el concepto de electronegatividad.

- 5.- Dados los elementos cuyos números atómicos son 7, 17 y 20.
a) Escriba sus configuraciones electrónicas.
b) Razone a qué grupo y periodo de la tabla periódica pertenecen.
c) ¿Cuál será el ion más estable de cada uno? Justifique la respuesta.

- 6.- Razone si las siguientes configuraciones electrónicas son posibles en un estado fundamental o en un estado excitado:
a) $1s^2 2s^2 2p^4 3s^1$.
b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$.
c) $1s^2 2s^2 2p^6 2d^{10} 3s^2$.

- 7.- a) Escriba las configuraciones electrónicas del átomo e iones siguientes: Al ($Z=13$), Na^+ ($Z=11$), O^{2-} ($Z=8$). b) ¿Cuáles son isoelectrónicos? c) ¿Cuál o cuáles tienen electrones desapareados?

- 8.- Los elementos X, Y y Z tienen números atómicos 13, 20 y 35, respectivamente. a) Escriba la configuración electrónica de cada uno de ellos. b) ¿Serían estables los iones X^{2+} , Y^{2+} y Z^{2-} ? Justifique las respuestas.

9.- Dadas las siguientes configuraciones electrónicas pertenecientes a elementos neutros:
A ($1s^2 2s^2 2p^2$); B ($1s^2 2s^2 2p^5$); C ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$); D ($1s^2 2s^2 2p^4$).
Indique razonadamente: a) El grupo y periodo al que pertenece cada elemento. b) El elemento de mayor y el de menor energía de ionización. c) El elemento de mayor y el de menor radio atómico.

10.- Los átomos neutros X, Y, Z, tienen las siguientes configuraciones:
 $X=1s^2 2s^2 2p^1$; $Y=1s^2 2s^2 2p^5$; $Z=1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$.

a) Indique el grupo y el periodo en el que se encuentran. b) Ordénelos, razonadamente, de menor a mayor electronegatividad. c) ¿Cuál es el de mayor energía de ionización?

11.- Dados los siguientes grupos de números cuánticos (n, l, m): (3, 2, 0); (2, 3, 0); (3, 3, 2); (3, 0, 0); (2, -1, 1); (4, 2, 0). Indique: a) Cuáles no son permitidos y por qué. b) Los orbitales atómicos que se corresponden con los grupos cuyos números cuánticos sean posibles.

12.- Defina: a) Energía de ionización. b) Afinidad electrónica. c) Electronegatividad.

PRUEBA DE ACCESO A LA UNIVERSIDAD

CAPÍTULO 4: ENLACE QUÍMICO

1.- Dadas las sustancias PCl_3 y CH_4 :

- Represente sus estructuras de Lewis.
- Prediga la geometría de las moléculas anteriores según la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.
- Indique la hibridación que presenta el átomo central en cada caso.

2.- Explique, en función del tipo de enlace que presentan, las siguientes afirmaciones:

- El cloruro de sodio es soluble en agua.
- El hierro es conductor de la electricidad.
- El metano tiene bajo punto de fusión.

3.- Dadas las sustancias: NH_3 y H_2O .

- Represente sus estructuras de Lewis.
- Prediga la geometría de las moléculas anteriores mediante la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.
- Indique la hibridación del átomo central en cada caso.

4.- a) ¿Cuál es la geometría de la molécula BCl_3 ?

- ¿Es una molécula polar?
- ¿Es soluble en agua?

Justifique las respuestas.

5.- Razone si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones: a) El punto de ebullición del butano es menor que el de 1-butanol b) La molécula CHCl_3 posee una geometría tetraédrica con el átomo de carbono ocupando la posición central. c) El etano es más soluble en agua que el etanol.

6.- Dadas las siguientes moléculas: SiH_4 , NH_3 y BeH_2 . a) Represente sus estructuras de Lewis.

b) Prediga la geometría de cada una de ellas según la Teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia. c) Indique la hibridación del átomo central.

7.- Indique el tipo de hibridación que presenta cada uno de los átomos de carbono en las siguientes moléculas: a) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ b) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

8.- Cuatro elementos se designan arbitrariamente como A, B, C y D. Sus electronegatividades se muestran en la tabla siguiente:

Elemento	A	B	C	D
Electronegatividad	3'0	2'8	2'5	2'1

Si se forman las moléculas AB, AC, AD y BD: a) Clasifíquelas en orden creciente por su carácter covalente. Justifique la respuesta. b) ¿Cuál será la molécula más polar? Justifique la respuesta.

9.- Dadas las siguientes moléculas: CCl_4 , BF_3 y PCl_3 a) Represente sus estructuras de Lewis. b) Prediga la geometría de cada una de ellas según la Teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia. c) Indique la polaridad de cada una de las moléculas.

10.- Dadas las moléculas CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , razone si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: a) En la molécula C_2H_4 los dos átomos de carbono presentan hibridación sp^3 . b) El átomo de carbono de la molécula CH_4 posee hibridación sp^3 . c) La molécula de C_2H_2 es lineal.

11.- Dados los siguientes compuestos: CaF_2 , CO_2 , H_2O . a) Indique el tipo de enlace predominante en cada uno de ellos. b) Ordene los compuestos anteriores de menor a mayor punto de ebullición. Justifique las respuestas.

12.- En función del tipo de enlace explique por qué: a) El NH_3 tiene un punto de ebullición más alto que el CH_4 . b) El KCl tiene un punto de fusión mayor que el Cl_2 . c) El CH_4 es insoluble en agua y el KCl es soluble.

13.- Razone si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones: a) El punto de ebullición del butano es menor que el de 1-butanol b) La molécula CHCl_3 posee una geometría tetraédrica con el átomo de carbono ocupando la posición central. c) El etano es más soluble en agua que el etanol.

14.- Dadas las siguientes moléculas: SiH_4 , NH_3 y BeH_2 . a) Represente sus estructuras de Lewis. b) Prediga la geometría de cada una de ellas según la Teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia. c) Indique la hibridación del átomo central.

15.- Los compuestos $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ tienen masas moleculares similares. Indique, justificando la respuesta:Cuál tiene mayor punto de fusión.

16.-a) Represente el ciclo de Born-Haber para el fluoruro de litio.
b) Calcule el valor de la energía reticular del fluoruro de litio sabiendo:
Entalpía de formación del $[\text{LiF}(\text{s})] = -594,1 \text{ kJ/mol}$
Energía de sublimación del litio = $155,2 \text{ kJ/mol}$
Energía de disociación del $\text{F}_2 = 150,6 \text{ kJ/mol}$
Energía de ionización del litio = $520,0 \text{ kJ/mol}$
Afinidad electrónica del flúor = $-333,0 \text{ kJ/mol}$.

17.- a) ¿Por qué el H_2 y el I_2 no son solubles en agua y el HI sí lo es?
b) ¿Por qué la molécula BF_3 es apolar, aunque sus enlaces estén polarizados?

UNIDAD

5

**LA CANTIDAD
EN QUÍMICA**

Solución a las cuestiones y problemas de final de unidad

1. El peso atómico del sodio es 23. ¿Cuántas veces será la masa de un átomo de Na mayor que la de un átomo de C-12?

$$23/12 = 1,9.$$

2. Razonar la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

“Un mol de agua, a), contiene el número de Avogadro de moléculas, y b), a 0 °C y 760 mm Hg, ocupa 22,4 L”.

a) *Verdadero*; un mol de cualquier sustancia contiene el número de Avogadro de moléculas.

b) *Falso*; el agua en esas condiciones no está en estado gaseoso.

3. En un recipiente de 10,0 L se mezclan 6,011 g de argón con 8,645 g de oxígeno y, después de cerrado, se calienta a 300 °C. Calcular la presión parcial del oxígeno y la total de la mezcla.

$$n(\text{Ar}) = 6,011 \text{ g} / 39,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,151 \text{ mol};$$

$$n(\text{O}_2) = 8,645 \text{ g} / 32,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,270 \text{ mol};$$

$$p_{\text{O}_2} = \frac{0,270 \times 0,0821 \times 573}{10,0} = 1,27 \text{ atm.}$$

$$p_t = \frac{(0,270 + 0,151) \times 0,0821 \times 573}{10,0} = 1,298 \text{ atm.}$$

4. En 4,83 g de un hidrocarburo gaseoso hay 4,14 g de carbono. Hallar su fórmula molecular si esos gramos a 18 °C y 740 mm Hg ocupan un volumen de 2,82 L.

Masa de H = 4,83 - 4,14 = 0,69 g; masa de C = 4,14 g.

Moles de C = 4,14 g / 12,0 g·mol⁻¹ = 0,345.

Moles de H = 0,69 g / 1,0 g·mol⁻¹ = 0,69.

Relación moles C/moles H = 1/2.

Por tanto, fórmula empírica: CH₂.

Con la ecuación de los gases se halla la masa molar:

$$M_m = \frac{4,83 \times 0,082 \times 291}{(740/760) \times 2,82} = 42 \text{ g/mol.}$$

$$M_r = 42.$$

Debe cumplirse que la fórmula molecular sea: (CH₂)_n y, por tanto: n·14 = 42; es decir, n = 3. Fórmula molecular: C₃H₆.

5. En 35,0 g de agua se disuelven 5,0 g de cloruro de hidrógeno. La densidad de la disolución es de 1,06 g/cm³. Hallar su concentración:

- En porcentaje en peso.
- En g/L.
- En M.
- En N.

$$a) \frac{5,0 \text{ g}}{(5,0 + 35,0) \text{ g}} = \frac{x}{100 \text{ g}}; x = 12,5\%$$

$$b) V = m/d = 40,0 \text{ g} / 1,06 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} = 37,7 \text{ cm}^3$$

$$\text{conc.} = \frac{5,0 \text{ g}}{37,7 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 133 \text{ g/L.}$$

$$c) \frac{1 \text{ mol}}{36,5 \text{ g}} = \frac{x}{133 \text{ g}}; x = 3,6 \text{ mol.}$$

$$\text{conc.} = 3,6 \text{ M}$$

d) Como el HCl sólo tiene un H sustituible, $eq = M_m$; por tanto, será 3,6 N.

6. Completar las siguientes ecuaciones, ajustarlas e indicar el tipo de reacción:

a) **Ácido fosfórico + hidróxido magnésico** $\rightarrow \dots$

b) **Cinc + ácido sulfúrico** $\rightarrow \dots$

c) **Pentóxido de fósforo + agua** $\rightarrow \dots$

d) **Cinc + sulfato de plata** $\rightarrow \dots$

e) **Óxido bórico + dióxido de azufre** $\rightarrow \dots$

f) **Hidróxido de hierro (III)** $\xrightarrow{\Delta} \dots$

a) $2 \text{ H}_3\text{PO}_4 + 3 \text{ Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$; doble descomposición.

b) $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$; desplazamiento.

c) $\text{P}_2\text{O}_5 + 3 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ H}_3\text{PO}_4$; síntesis.

d) $\text{Zn} + \text{Ag}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + 2 \text{ Ag}$, desplazamiento.

e) $\text{BaO} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{BaSO}_3$; síntesis.

f) $2 \text{ Fe}(\text{OH})_3 + \text{calor} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{ H}_2\text{O}$; descomposición.

7. Se mezclan 20 g de cinc puro con 200 mL de HCl 6 M. ¿Cuál será el reactivo limitante? ¿Qué volumen de hidrógeno, medido a 27 °C y 760 mm Hg, se desprenderá?

$$n(\text{Zn}) = 20 \text{ g} / 65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,306 \text{ mol.}$$

$$n(\text{HCl}) = 0,200 \text{ L} \times 6 \text{ mol/L} = 1,20 \text{ mol.}$$

$\text{Zn} + 2 \text{ HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$. 1 mol de Zn reacciona con 2 mol de HCl; por tanto, no hay suficiente Zn (0,306 mol) para que reaccione todo el HCl (1,20 mol). El Zn es el reactivo limitante.

$$\frac{1 \text{ mol (Zn)}}{22,4 \text{ L}} = \frac{0,306}{x}, x = 6,85 \text{ L (c.n.)}$$

$$\frac{6,85 \times 760}{273} = \frac{V \cdot 760}{300}, V = 7,53 \text{ L.}$$

8. Al añadir agua a 80 g de carburo cálcico, CaC_2 , se produce hidróxido cálcico y gas acetileno. ¿Qué volumen de oxígeno, medidos a 20 °C y 747 Torr (1 Torr = 1 mm Hg), se consumirá en la combustión de este?

10. Teniendo en cuenta las cifras significativas, efectuar las siguientes operaciones:

- a) $5,4 \text{ g} + 6,07 \text{ g} + 0,762 \text{ g}$.
- b) $3,6 \text{ cm} \times 0,432 \text{ cm}$.
- c) $15,2 \text{ L} / 3,1 \text{ L}$.

a) 12,2 g; b) $1,6 \text{ cm}^2$; c) 4,9.

11. Escribir los nombres de: Cl_2O_3 , H_2S , $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2$, PbO_2 , NO , NH_3 , OH^- , H_3AsO_4 , Cd , Co^{2+} . De los cinco primeros, indicar también qué tipo de compuestos son (óxido...).

Trióxido de dicloro (óxido); hidruro de azufre (hidruro); nitrito de estroncio (sal); óxido de plomo (IV) (óxido); monóxido de nitrógeno (óxido); amoníaco; ion hidróxido; ácido ortoarsénico; cadmio; ion cobalto (II).

12. El boro tiene dos isótopos, el B-10 y el B-11, cuyas masas atómicas son, respectivamente, 10,0129 y 11,0093. Siendo sus abundancias relativas 19,61% y 80,39%, calcular el peso atómico del boro.

$$10,0129 \times \frac{19,61}{100} + 11,0093 \times \frac{80,39}{100} = 10,81.$$

13. ¿Dónde hay más átomos, en un mol de plomo o en uno de aluminio? Razonar la respuesta.

El mismo. En un mol de cualquier sustancia hay el número de Avogadro de partículas.

14. ¿Dónde hay más moléculas de amoníaco?:

- a) En 1,5 moles.
- b) En 17 g.
- c) En 28 L, medidos en condiciones normales.

En a), pues $(17\text{g}/17\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}) < 1,5$ y $(28 \text{ L}/22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}) < 1,5$.

15. Decir si los enunciados que siguen son verdaderos o falsos:

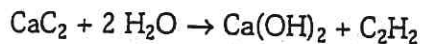
- a) "En un mol de CO_2 habrá $6,02 \cdot 10^{23}$ moléculas solo si se encuentra en condiciones normales".
 - b) "En un mol de sulfato de aluminio hay $3 \times 6,02 \cdot 10^{23}$ átomos de azufre".
 - c) "Un mol de hierro en condiciones normales ocupa un volumen de 22,4 L".
- a) Falso. b) Verdadero. c) Falso.

16. ¿Cuál es el peso en gramos de una molécula de N_2 ? ¿Qué número de moléculas hay en 0,005 g de N_2 en c.n.? ¿Y si los 0,005 g estuvieran a 200°C y $1,5 \text{ atm}$?

$$28 \text{ g} / 6,02 \cdot 10^{23} \text{ moléculas} = 4,65 \cdot 10^{-23} \text{ g/molécula}.$$

$$\frac{28 \text{ g}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}} = \frac{0,005 \text{ g}}{x}; x = 1,08 \cdot 10^{20} \text{ moléculas}.$$

Las mismas: $1,08 \cdot 10^{20}$ moléculas.



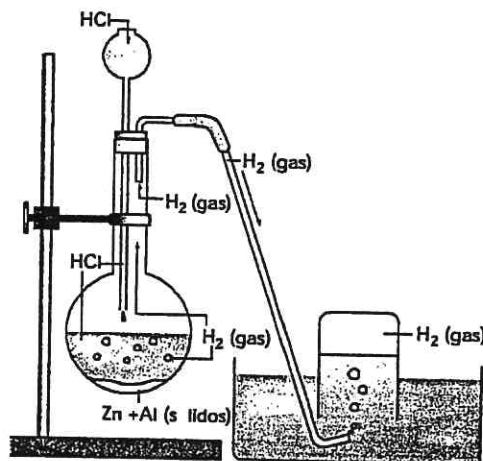
$n(\text{CaC}_2) = 80 \text{ g} / 64 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 1,25 \text{ mol} = n(\text{C}_2\text{H}_2)$, puesto que según la primera reacción, 1 mol de CaC_2 produce 1 mol de C_2H_2 . A partir de la segunda reacción, vemos que 2 mol C_2H_2 requieren 5 mol de O_2 :

$$\frac{2 \text{ mol } (\text{C}_2\text{H}_2)}{5 \text{ mol } (\text{O}_2)} = \frac{1,25}{x}; x = 3,125 \text{ mol } (\text{O}_2).$$

Haciendo uso de la ecuación de los gases perfectos:

$$V = \frac{3,125 \times 0,082 \times 293}{747/760} = 76,4 \text{ L.}$$

9. Al tratar una muestra de 0,558 g de una aleación de cinc y aluminio con un ácido (ver figura), se recogieron 609 cm³ de hidrógeno sobre agua a 15 °C y 746 mm Hg. ¿Cuál es la composición de la aleación? (Presión de vapor del agua a 15 °C: 13 mm Hg).



Calculamos el volumen en *c.n.*:

$$\frac{609 \text{ cm}^3 \times (746 - 13) \text{ mmHg}}{288 \text{ K}} = \frac{V \cdot 760 \text{ mmHg}}{273 \text{ K}}; V = 557 \text{ cm}^3 \text{ (c.n.)}$$

Puesto que 1 eq (H_2) = 11,2 L (*c.n.*): 11,2 L/1 eq = 0,557/x; $x = 0,0497 \text{ eq } (\text{H}_2)$.

Debe cumplirse que:

$$n.^\circ \text{ eq } (\text{Zn}) + n.^\circ \text{ eq } (\text{Al}) = n.^\circ \text{ eq } (\text{H}_2)$$

$$\text{eq } (\text{Zn}) = 65,4/2 = 32,7 \text{ g;}$$

$$\text{eq } (\text{Al}) = 27,03/3 = 9,00 \text{ g}$$

Llamando x a la masa de Al, será $0,558 - x$ la masa de Zn;

por tanto:

$$\frac{(0,558 - x)}{32,7} + \frac{x}{9,00} = 0,0497; x = 0,405 \text{ g(Al)}$$

$$0,405/0,557 = x/100; x = 72,6\% \text{ de Al; } 100 - 72,6 = 27,4\% \text{ de Zn.}$$

17. Si la molécula de fósforo está formada por cuatro átomos, ¿cuántos moles de fósforo molecular hay en 9,29 g? ¿Cuántos átomos de fósforo habrá en esos mismos gramos?

$$M(P_4) = 124; \frac{1 \text{ mol}}{124 \text{ g}} = \frac{x}{9,29 \text{ g}}; x = 0,075 \text{ mol } (P_4).$$

$$\frac{4 \times 6,02 \cdot 10^{23} \text{ átomos}}{1 \text{ mol } (P_4)} = \frac{x}{0,075 \text{ mol } (P_4)}; x = 1,8 \cdot 10^{23} \text{ átomos.}$$

18. Tenemos dos depósitos cerrados del mismo volumen, uno de ellos con hidrógeno, y el otro, con dióxido de carbono; ambos a presión y temperatura ambiente.

a) Comparar el número de moléculas de los dos gases.

b) Si se eleva la temperatura del primer depósito, ¿cuál será ahora el resultado de la comparación en cuanto a: 1) la presión, 2) el número de moles y 3) la energía cinética media de las moléculas?

a) El mismo número de moléculas.

b) 1) Aumenta. 2) El mismo. 3) Aumenta.

19. Tras una reacción química, se han obtenido 0,26 g de O_2 a $18^\circ C$ y 748 Torr. Si se repite exactamente la reacción y se recoge el O_2 burbujearlo sobre agua en las mismas condiciones, ¿qué volumen de gas se obtendrá? Dato: p_v (agua) = 15,5 Torr, a $18^\circ C$.

$n(O_2) = 0,26 \text{ g} / 32,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,125 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$, y, haciendo uso de la ecuación general de los gases:

$$V = \frac{8,125 \cdot 10^{-3} \times 0,0821 \times 291}{(748 - 15,5)/760} = 0,201 \text{ L.}$$

20. Un recipiente de 4,00 L contiene N_2 a $25^\circ C$ y 604 mm Hg, y otro, de 10,0 L, contiene He a $25^\circ C$ y 354 mm Hg. Se mezclan conectando los dos recipientes. Calcular:

a) Las presiones parciales de cada gas y la presión total de la mezcla.

b) La fracción molar del nitrógeno en la mezcla.

$$n_{He} = \frac{(354/760) \times 10,0}{0,0821 \times 298} = 0,190 \text{ mol};$$

$$n_{N_2} = \frac{(604/760) \times 4,00}{0,0821 \times 298} = 0,130 \text{ mol.}$$

Utilizando la ecuación general de los gases:

$$a) p_{He} = \frac{0,190 \times 0,0821 \times 298}{14} = 0,332 \text{ atm} = 252 \text{ mm Hg.}$$

$$p_{N_2} = \frac{0,130 \times 0,0821 \times 298}{14} = 0,227 \text{ atm} = 173 \text{ mm Hg.}$$

$$p_t = 252 + 173 = 425 \text{ mm Hg.}$$

$$b) X(\text{N}_2) = 0,130 / (0,190 + 0,130) = 0,406.$$

21. Calcular los gramos de agua que hay en un matraz de 500 mL lleno de vapor de agua, a 100 °C y 745 mm Hg.

$$m = \frac{pVM_m}{RT} = \frac{(745/760) \times 0,500 \times 18}{0,0821 \times 373} = 0,29 \text{ g.}$$

22. Sabiendo que la densidad de un cierto gas a 30 °C y 310 mm Hg es de 1,02 g/L, calcular la masa molecular de dicho gas.

$$M_m = \frac{dRT}{p} = \frac{1,02 \times 0,0821 \times 303}{310/760} = 62,1 \text{ g/mol; } M = 62,1 \text{ u.}$$

23. Un matraz de vidrio, en el que se ha hecho el vacío, pesa 20,191 g. Lleno con oxígeno pesa 20,878 g, y con un óxido de nitrógeno (a las mismas p y T), 21,136 g. ¿Cuál es ese óxido?:

- a) N_2O b) NO
c) NO_2 d) N_2O_4

$$m(\text{O}_2) = 0,687 \text{ g; } m(\text{óxido}) = 0,945 \text{ g.}$$

$$m(\text{óxido})/m(\text{O}_2) = 0,945 \text{ g}/0,687 \text{ g} = 1,376.$$

El resultado correcto es a), puesto que, al dividir la masa molecular del N_2O (44) por la del oxígeno (32) sale 1,375.

24. Calcular la masa de aire a 23 °C y 749 mm Hg que hay en una habitación que mide 4,5 × 3,1 × 2,4 m (tomar como «peso molecular» del aire 29).

$$V = 4,5 \times 3,1 \times 2,4 = 33,5 \text{ m}^3. \text{ En c.n.:}$$

$$\frac{33,5 \times 749}{296} = \frac{V \cdot 760}{273}; V = 30,4 \text{ m}^3 = 30,4 \cdot 10^3 \text{ L.}$$

$$\frac{29 \text{ g}}{22,4 \text{ L}} = \frac{x}{30,4 \cdot 10^3 \text{ L}}; x = 39\,400 \text{ g} = 39,4 \text{ kg.}$$

25. La fórmula de la vitamina C es $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. ¿Cuál es su composición centesimal?

$$M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 176$$

$$\text{C: } (72/176) \times 100 = 40,91\%;$$

$$\text{H: } (8/176) \times 100 = 4,54\%;$$

$$\text{O: } (96/176) \times 100 = 54,55\%.$$

26. La composición centesimal de un compuesto es 52,53% de bromo, 10,52% de oxígeno y 36,95% de cadmio. ¿Cuál es su fórmula empírica?

Se halla la relación en moles y, a continuación, se pasa a enteros, dividiendo por el menor:

$$\frac{1 \text{ mol (Br)}}{79,91 \text{ g}} = \frac{x}{52,53}; x = 0,6574 \text{ mol (Br); } 2 \text{ mol Br.}$$

$$\frac{1 \text{ mol (O)}}{16,00 \text{ g}} = \frac{y}{10,52}; y = 0,6575 \text{ mol (O)}; 2 \text{ mol O.}$$

$$\frac{1 \text{ mol (Cd)}}{112,4 \text{ g}} = \frac{z}{36,95}; z = 0,3287 \text{ mol (Cd)}; 1 \text{ mol Cd.}$$

Fórmula empírica: $\text{Cd}(\text{BrO})_2$

27. El análisis de un hidrocarburo da 92,32% de C y 7,68% de H. Si tomamos 5 g, una vez transformados en vapor ocupan un volumen de 1,906 dm³, medidos a 90 °C y 760 mm Hg. Calcular su fórmula empírica y su fórmula molecular.

Se procede como en el problema anterior:

$$92,32 \text{ g(C)}/12,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 7,693 \text{ mol (C)}; 1 \text{ mol de C.}$$

$$7,68 \text{ g(H)}/1,008 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 7,619 \text{ mol (H)}; 1 \text{ mol de H.}$$

Fórmula empírica: CH. Fórmula molecular: $(\text{CH})_n$

$$M_m = \frac{5 \text{ g} \times 0,0821 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times 300 \text{ K}}{1 \text{ atm} \times 1,575 \text{ dm}^3} = 78,19 \text{ g/mol}; M_r = 78,19.$$

Debe cumplirse que $13 \cdot n = 78$; luego, la fórmula molecular es: C_6H_6 .

28. Un compuesto hidratado, conocido como sal de Mohr, se encuentra formado por 14,2% de hierro, 9,2% de ion amonio, 49,0% de ion sulfato y 27,6% de agua. Calcular la fórmula más sencilla de esta sal.

$$14,2 \text{ g Fe}/55,85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,254 \text{ mol Fe.}$$

$$9,2 \text{ g (NH}_4^+)/18,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,511 \text{ mol (NH}_4^+).$$

$$49,0 \text{ g (SO}_4^{2-})/96,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,510 \text{ mol (SO}_4^{2-}).$$

$$27,6 \text{ g (H}_2\text{O)}/18,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 1,533 \text{ mol (H}_2\text{O)}.$$

Al dividir por el menor valor, se obtienen los valores: 1 mol de Fe, 2 mol de NH_4^+ , 2 mol de SO_4^{2-} y 6 mol de H_2O .

La fórmula es: $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 (\text{H}_2\text{O})$.

29. La combustión de 2,573 g de un compuesto orgánico dio 5,143 g de CO_2 y 0,9015 g de H_2O . Si este sólo contiene C, H y O, ¿cuál es la fórmula empírica del compuesto?

$$\frac{12 \text{ g (C)}}{44 \text{ g (CO}_2)} = \frac{x}{5,143}; x = 1,403 \text{ g (C).}$$

$$\frac{2 \text{ g (H)}}{18 \text{ g (H}_2\text{O)}} = \frac{y}{0,9015}; y = 0,1002 \text{ g (H).}$$

Masa de oxígeno = $2,573 - 1,403 - 0,100 = 1,070 \text{ g de O.}$

$$1,403 \text{ g de C} / 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,1169 \text{ mol de C.}$$

$$0,1002 \text{ g de H} / 1,008 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,09940 \text{ mol de H.}$$

$$1,070 \text{ g de O} / 16,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,06688 \text{ mol de O.}$$

Al dividir por el menor valor, se obtienen los valores: 1,747; 1,486 y 1 para el C, H y O, respectivamente. Para transformarlos en valores enteros, multiplicamos todos ellos por 4, con lo que la fórmula buscada es: $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$.

30. Razonar si el enunciado que sigue es verdadero o falso:

“En 1 cm³ de una disolución de glicerina ($M_r = 92$) 0,1 M y en 1 cm³ de una disolución de urea ($M_r = 60$) 0,1 M habrá el mismo número de moléculas del soluto”.

Verdadero. En 1 cm³ de una disolución 0,1 M hay $1 \cdot 10^{-3} \text{ L} \times 0,1 \text{ mol/L} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ y, si hay el mismo número de moles en las dos disoluciones, hay el mismo número de moléculas.

31. ¿Dónde hay más H₂SO₄?

a) En 40 mL de una disolución 2,5 N.

b) En 40 mL de una disolución al 25% y densidad 1,4 g/mL.

En b), puesto que:

$2,5 \text{ eq/L} = 2,5 \text{ eq} / 0,040 \text{ L}$; $x = 0,1 \text{ eq} = 4,9 \text{ g}$ (en a)).

La masa de 40 mL de disolución es $m = 40 \text{ mL} \times 1,4 \text{ g/mL} = 56 \text{ g}$, y de ellos solo el 25% es soluto: $(25/100) \times 56 = 14 \text{ g}$ (en b)).

32. Se prepara una disolución a partir de 40 g de alcohol etílico, CH₃CH₂OH, añadiéndole agua hasta alcanzar un volumen total de 250 cm³ de disolución. ¿Cuál es su molaridad?

$n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 40 \text{ g} / 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,87 \text{ mol}$; $0,87 \text{ mol} / 0,250 \text{ L} = 3,5 \text{ M}$.

33. Se mezclan 120 cc de una disolución de ácido nítrico 0,20 M con 80 cc de una disolución de ácido clorhídrico 0,10 M. Calcular la molaridad de la disolución resultante respecto a los iones hidrógeno, nitrato y cloruro.

$n(\text{HNO}_3) = n(\text{NO}_3^-) = 0,120 \text{ L} \times 0,20 \text{ mol/L} = 0,024 \text{ mol}$.

$n(\text{HCl}) = n(\text{Cl}^-) = 0,080 \times 0,10 = 0,0080 \text{ mol}$.

$n(\text{H}^+) = 0,024 + 0,0080 = 0,0032 \text{ mol}$.

$V(\text{total}) = 0,200 \text{ L}$.

$[\text{H}^+] = 0,032 / 0,200 = 0,16 \text{ M}$.

$[\text{NO}_3^-] = 0,024 / 0,200 = 0,12 \text{ M}$.

$[\text{Cl}^-] = 0,0080 / 0,200 = 0,040 \text{ M}$.

34. Se dispone de un ácido nítrico comercial del 70% y densidad 1,42 g/cm³.

a) ¿Qué volumen de dicho ácido debemos tomar para preparar 0,25 dm³ de ácido nítrico 0,40 M?

b) Calcular la molaridad y la fracción molar de soluto en la disolución original.

Necesitamos tomar: $0,25 \text{ L} \times 0,40 \text{ mol/L} = 0,1 \text{ mol}$ de HNO₃.

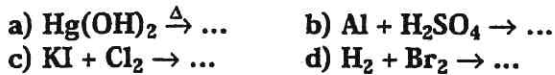
a) La molaridad del ácido nítrico del que disponemos es: un litro de disolución tiene una masa de $1,42 \cdot 10^3 \text{ g}$, de los cuales $(70/100) \times 1,42 \cdot 10^3 = 994 \text{ g}$, es decir, $994 \text{ g} / 63 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 15,8 \text{ mol}$, son soluto; luego: $M = 15,8$.

$15,8 \text{ mol} / 1 \text{ L} = 0,1/x$; $x = 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 6,3 \text{ cm}^3$.

b) De cada 1 420 g de disolución, 426 g son de disolvente y contienen 15,8 mol de soluto. Luego: $15,8 \text{ mol} / 0,426 \text{ kg} = 37 \text{ m}$.

$$X_S = \frac{15,8}{15,8 + (426/18)} = 0,40.$$

35. Completar las siguientes ecuaciones, ajustarlas y decir de qué tipo son:



- a) $\text{Hg}(\text{OH})_2 + \text{calor} \rightarrow \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$; descomposición.
b) $2 \text{Al} + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{H}_2$; desplazamiento.
c) $2 \text{KI} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{KCl} + \text{I}_2$; desplazamiento.
d) $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{HBr}$; síntesis.

36. Teniendo en cuenta que las sales: BaSO_4 , PbS , AgCl , AgI , ZnS , CuS , PbI_2 y PbCl_2 son insolubles en agua, señalar si al mezclar las disoluciones siguientes se produce o no precipitado (en caso afirmativo, escribir la ecuación en forma iónica):

- a) Cloruro de cinc + sulfato de plata $\rightarrow \dots$
b) Yoduro potásico + nitrato de plomo (II) $\rightarrow \dots$
c) Nitrato potásico + cloruro magnésico $\rightarrow \dots$
d) Sulfuro sódico + sulfato de cobre (II) $\rightarrow \dots$

Se produce precipitado en los siguientes casos:

- a) $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$
b) $2 \text{I}^- + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbI}_2 \downarrow$
c) $\text{S}^{2-} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{CuS} \downarrow$

37. La reacción de combustión del carbono en cantidad controlada de oxígeno produce monóxido de carbono: $2 \text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}$. La cantidad de este último es menor que la teórica, debido a que también tiene lugar la reacción: $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$. Si a partir de 4,54 g de C se han obtenido 6,88 L de CO en condiciones normales, ¿cuál ha sido el rendimiento?

Según la reacción, 1 mol (12 g) de C produce 22,4 L de CO (c.n.). Por consiguiente:

$12 \text{ g (C)}/22,4 \text{ L (CO)} = 4,54/x$; $x = 8,47 \text{ L (CO)}$. Como se han obtenido 6,88 L, el rendimiento es: $(6,88/8,47) \times 100 = 81,2\%$.

38. Calcular la cantidad de hidróxido sódico y agua que se necesita para preparar 2 L de una disolución al 20% cuya densidad es de 1,22 g/cm³. ¿Cuál será su molaridad?

La masa de dos litros de disolución es: $1,22 \text{ g/cm}^3 \times 2000 \text{ cm}^3 = 2440 \text{ g}$. De ellos, $(20/100) \times 2440 = 488 \text{ g}$ (12,2 mol) son de soluto y 1952 g son de agua. La disolución es 12,2 mol/2 L = 6,1 M.

39. En el proceso de fermentación de la glucosa, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, se produce alcohol etílico, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, y se desprende CO_2 . ¿Qué cantidad de alcohol se producirá a partir de 4,25 g de glucosa? Suponer un rendimiento del 25 %.



$$\frac{180 \text{ g}}{2 \times 46 \text{ g}} = \frac{4250 \text{ g}}{x}; x = 2172 \text{ g.}$$

$$\frac{25}{100} \times 2.172 = 543 \text{ g.}$$

40. ¿Qué volumen de disolución de amoníaco, del 18% y densidad 0,93 g/cm³, se necesita para formar, por reacción con ácido clorhídrico, 50 g de cloruro amónico?



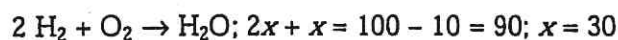
$$1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}/53,5 \text{ g} = x/50 \text{ g}; x = 0,935 \text{ mol NH}_4\text{Cl}.$$

La disolución utilizada tiene una molaridad:

$$\frac{930 \text{ g/L} \times (18/100)}{17 \text{ g/mol}} = 9,85 \text{ mol/L}.$$

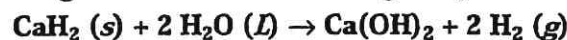
Luego, se necesitan: 9,85 mol/1 L = 0,935 mol/x; x = 0,095 L.

41. Al hacer estallar 100 cm³ de una mezcla de H₂ y O₂, y volver los gases a las condiciones primitivas, queda un volumen de 10 cm³ de O₂ en exceso. Hallar la composición de la mezcla analizada.



$$\text{Volumen de H}_2 = 2 \times 30 = 60 \text{ cm}^3; \text{Volumen de O}_2 = 30 + 10 = 40 \text{ cm}^3.$$

42. Un globo se llena con hidrógeno procedente de la reacción siguiente:



- a) ¿Cuántos gramos de hidruro de calcio harán falta para producir 250 mL de hidrógeno en c.n. capaces de llenar el globo?
 b) ¿Qué volumen adquirirá el globo si asciende hasta una zona donde la presión es de 0,500 atm y la temperatura de -73 °C?

$$a) 42 \text{ g (CaH}_2)/44,8 \text{ L (H}_2) = x/0,250 \text{ L}; x = 0,23 \text{ g}.$$

$$b) \frac{V \times 0,500}{200} = \frac{250 \times 1}{273}; V = 366 \text{ cm}^3.$$

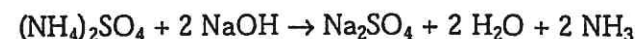
43. Para hallar la normalidad de una disolución de ácido, se pesaron 1,947 g de carbonato sódico anhidro, que, una vez disueltos en agua, se valoraron, gastándose 17,1 cm³ de la disolución de ácido. Calcular la normalidad de esta.

$$1 \text{ eq Na}_2\text{CO}_3/53 \text{ g} = x/1,947 \text{ g}; x = 0,0367 \text{ eq}.$$

$$0,0367 \text{ eq}/0,0171 \text{ L} = 2,15 \text{ N}.$$

44. Se tiene una mezcla de sulfato de amonio y de cloruro de sodio. Con la finalidad de determinar el % en peso de cada sal, se trata con hidróxido de sodio (en exceso) una disolución formada a partir de 20 g de la mezcla de sales. Como resultado de este tratamiento, el amonio se transformó en amoníaco. Sabiendo que se obtuvieron 3,4 g de amoníaco, calcula el % en peso de cada sal en la mezcla inicial.

El amoníaco obtenido procede del sulfato de amonio, según la reacción:



Puesto que las masas molares del sulfato de amonio y del amoníaco son, respectivamente, 132 g/mol y 17 g/mol, puede escribirse:

$$\frac{1 \times 132 \text{ g } (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4}{2 \times 17 \text{ g } \text{NH}_3} = \frac{x}{3,4}; \text{ de donde } x = 13,2 \text{ g de } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4.$$

La diferencia $20 - 13,2 = 6,8$ g será la cantidad de cloruro de sodio en la muestra y la composición porcentual:

$$100 \times 13,2 / 20 = 66\% \text{ de sulfato de amonio}$$

$$100 \times 6,8 / 20 = 34 \% \text{ de cloruro de sodio}$$

45. Determinar la fórmula empírica y la fórmula molecular de un compuesto orgánico que contiene carbono, hidrógeno y oxígeno, sabiendo que:

- En estado de vapor, 2 g de compuesto, recogido sobre agua a 715 mm de Hg 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: Presión de vapor del agua a 40 °C = 55 mm de Hg.

a) Todo el carbono del compuesto se encuentra en el CO_2 , y todo el hidrógeno, en el H_2O . Teniendo en cuenta las masas molares de ambos, puede escribirse:

$$44 \text{ g } \text{CO}_2 / 12 \text{ g } \text{C} = 11,9 \text{ g} / x; x = 3,24 \text{ g } \text{C}$$

$$18 \text{ g } \text{H}_2\text{O} / 2 \text{ g } \text{H} = 6,1 \text{ g} / y; y = 0,68 \text{ g } \text{H}$$

El oxígeno se halla por diferencia:

$$5 - (3,24 + 0,68) = 1,08 \text{ g } \text{O}.$$

- Hallamos en moles la relación de cada elemento:

$$3,24 \text{ g } \text{C} / 12 \text{ g/mol} = 0,27 \text{ mol } \text{C}$$

$$0,68 \text{ g } \text{H} / 1 \text{ g/mol} = 0,68 \text{ mol } \text{H}$$

$$1,08 \text{ g } \text{O} / 16 \text{ g/mol} = 0,068 \text{ mol } \text{O}$$

Esa relación expresada en números enteros es: 4 mol C: 10 mol H: 1 mol O, luego la fórmula empírica es: $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

b) Se determina la masa molecular del compuesto orgánico mediante la ecuación de los gases perfectos:

$$(715-55) / 760 \text{ atm} \times 0,800 \text{ L} =$$

$$= (2 \text{ g} / M_m) \times 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (273 + 40) \text{ K}$$

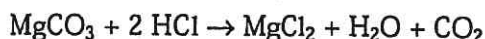
$M_m = 73,9 \text{ g/mol}$. Masa que coincide con la de la fórmula empírica. Por tanto, la fórmula molecular y la empírica coinciden.

46. El carbonato de magnesio reacciona con ácido clorhídrico para dar cloruro de magnesio, dióxido de carbono y agua.

a) Calcular el volumen de ácido clorhídrico, de densidad 1,095 g/mL y del 20% en peso, que se necesitará para que reaccione con 30,4 g de carbonato de magnesio.

b) Si en el proceso anterior se obtienen 7,4 litros de dióxido de carbono, medidos a 1 atm y 27 °C, ¿cuál ha sido el rendimiento de la reacción?

a) La ecuación química ajustada es:



La masa molar del MgCO_3 es $84,3 \text{ g/mol}$, y, por tanto, tenemos:

$$30,4 \text{ g} / 84,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,36 \text{ mol de } \text{MgCO}_3.$$

De la ecuación química se deduce que 1 mol de MgCO_3 reacciona con 2 mol de HCl puro, y, en consecuencia, los $0,36 \text{ mol}$ lo harán con $2 \times 0,36 \text{ mol} = 0,72 \text{ mol}$ de HCl , que son $0,72 \text{ mol} \times 36,5 \text{ g/mol} = 26,3 \text{ g}$ de HCl puro. (La masa molar del HCl es $36,5 \text{ g/mol}$).

La masa de 1 litro de disolución de HCl es $m = V \cdot d = 1000 \text{ mL} \times 1,095 \text{ g/mL} = 1095 \text{ g}$, y, de ella, el 20%, es decir, $1095 \times (20/100) = 219 \text{ g}$ son de HCl puro. Puede escribirse entonces: $1000 \text{ mL} / 219 \text{ g HCl} = x / 26,3 \text{ g HCl}$; $x = 120 \text{ mL}$.

b) Según la ecuación, deben obtenerse $0,36 \text{ mol}$ de CO_2 que, en las condiciones indicadas, aplicando la ecuación de los gases $pV = nRT$:

$$1 \text{ atm} \cdot V = 0,36 \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times (27 + 273) \text{ K}; V = 8,9 \text{ L}.$$

Como solo se obtuvieron $7,4 \text{ L}$, el rendimiento fue: $(7,4/8,9) \times 100 = 83\%$.

47. Se desea preparar 250 mL de una disolución de ácido sulfúrico 3 M utilizando para ello el reactivo de una botella cuya etiqueta señala una densidad para el ácido de partida de $1,84 \text{ g/mL}$ y una riqueza en peso del 96%.

a) Calcular e indicar cómo se prepararía dicha disolución.

b Nombrar y dibujar el material de laboratorio que se necesitaría.

a) Se necesitan $0,250 \text{ L} \times 3 \text{ mol/L} = 0,75 \text{ mol}$ de ácido puro que, teniendo en cuenta la masa molar del H_2SO_4 (98 g/mol), son: $0,75 \text{ mol} \times 98 \text{ g/mol} = 73,56 \text{ g}$.

Un litro del reactivo de la botella tiene de masa: $m = V \cdot d = 1000 \text{ mL} \times 1,84 \text{ g/mL} = 1.840 \text{ g}$, de los cuales, el 96% es ácido puro, es decir: $1.840 \times (96/1000) = 1.776 \text{ g}$ de H_2SO_4 puro. Luego:

$$1000 \text{ mL disolución} / 1776 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4 = V / 73,56; V = 41,6 \text{ mL}.$$

Deben tomarse $41,6 \text{ mL}$ de ácido comercial.

b) Consultar el ejemplo 5 de esta unidad.

PRUEBA DE ACCESO A LA UNIVERSIDAD

CAPÍTULO 5: LA CANTIDAD EN QUÍMICA

- 1.- a) ¿Cuál es la masa, expresada en gramos, de un átomo de sodio?
b) ¿Cuántos átomos de aluminio hay en 0'5 g de este elemento?
c) ¿Cuántas moléculas hay en una muestra que contiene 0'5 g de tetracloruro de carbono?
Masas atómicas: C = 12; Na = 23; Al = 27; Cl = 35'5.

2.- En la etiqueta de un frasco comercial de ácido clorhídrico se especifican los siguientes datos: 35% en peso; densidad 1'18 g/mL. Calcule:

- a) El volumen de disolución necesario para preparar 300 mL de HCl 0'3 M.
b) El volumen de NaOH 0'2 M necesario para neutralizar 100 mL de la disolución 0'3 M de HCl.

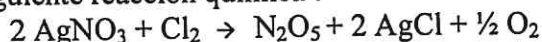
Masas atómicas: H = 1; Cl = 35'5.

3.- Razone si las siguientes afirmaciones son correctas o no:

- a) 17 g de NH₃ ocupan, en condiciones normales, un volumen de 22'4 litros.
b) En 17 g NH₃ hay 6'023 · 10²³ moléculas.
c) En 32 g de O₂ hay 6'023 · 10²³ átomos de oxígeno.

Masas atómicas: H = 1; N = 14; O = 16.

4.- Dada la siguiente reacción química :



- a) Los moles de N₂O₅ que se obtienen a partir de 20 g de AgNO₃.
b) El volumen de oxígeno obtenido, medido a 20°C y 620 mm de mercurio.
Datos: R = 0'082 atm.L.K⁻¹.mol⁻¹. Masas atómicas: N = 14 ; O = 16; Ag = 108.

5.- En 0'5 moles de CO₂, calcule:

- a) El número de moléculas de CO₂.
b) La masa de CO₂.
c) El número total de átomos.

Masas atómicas: C = 12; O = 16.

6.- Un vaso contiene 100 mL de agua. Calcule:

- a) Cuántos moles de agua hay en el vaso.
b) Cuántas moléculas de agua hay en el vaso.
c) Cuántos átomos de hidrógeno y oxígeno hay en el vaso.

Masas atómicas: H = 1; O = 16.

7.- Si 25 mL de una disolución 2'5 M de CuSO_4 se diluyen con agua hasta un volumen de 450 mL:

a) ¿Cuántos gramos de cobre hay en la disolución original?

b) ¿Cuál es la molaridad de la disolución final?

Masas atómicas: O = 16; S = 32; Cu = 63'5.

8.- En 10 litros de hidrógeno y en 10 litros de oxígeno, ambos en las mismas condiciones de presión y temperatura, hay:

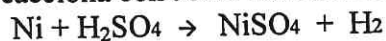
a) El mismo número de moles.

b) Idéntica masa de ambos.

c) El mismo número de átomos.

Indique si son correctas o no estas afirmaciones, razonando las respuestas.

9.- El níquel reacciona con ácido sulfúrico según:



a) Una muestra de 3 g de níquel impuro reacciona con 2 mL de una disolución de ácido sulfúrico 18 M. Calcule el porcentaje de níquel en la muestra.

b) Calcule el volumen de hidrógeno desprendido, a 25° C y 1 atm, cuando reaccionan 20 g de níquel puro con exceso de ácido sulfúrico.

Datos: R = 0'082 atm.L.K⁻¹.mol⁻¹. Masa atómica: Ni = 58'7

10.- a) Calcule la molaridad de una disolución de HNO_3 del 36% de riqueza en peso y densidad 1'22 g/mL.

b) ¿Qué volumen de ese ácido debemos tomar para preparar 0'5 L de disolución 0'25

Masas atómicas: H = 1; N = 14; O = 16;

11.- Tenemos 250 mL de una disolución de KOH 0'2 M. a) ¿Cuántos moles de KOH hay disueltos?

b) ¿Cuántos gramos de KOH hay disueltos? c) Describa el procedimiento e indique el material necesario para preparar la disolución.

Masas atómicas: H = 1; O = 16; K = 39.

UNIDAD

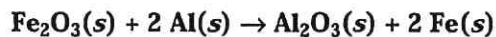
6

TERMOQUÍMICA

TEMA 6 : TERMOQUÍMICA

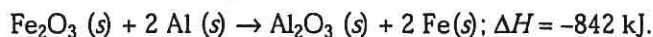
Solución a las cuestiones y problemas de final de unidad

1. La llamada reacción de la termita es muy exotérmica. El proceso viene descrito por la siguiente ecuación termoquímica:



siendo: $\Delta H = -842$ kJ. Calcular la energía calorífica que se desprende cuando 269,8 g de aluminio reaccionan con un exceso de óxido férrico.

La ecuación termoquímica de la reacción de la termita es:



Vemos que cuando reaccionan 2 mol de Al, esto es: $2 \times 26,98$ g de Al, se desprenden ($\Delta H < 0$), 842 kJ, luego:

$$\frac{2 \times 26,98 \text{ g Al}}{842 \text{ kJ}} = \frac{269,8 \text{ g Al}}{x \text{ kJ}}, x = 4210 \text{ kJ}$$

2. Un gas, contenido en un cilindro con émbolo, se enfría, cediendo al entorno 125 kJ de calor. Al enfriarse, se contrae, con lo que se realiza un trabajo sobre el gas de 80 kJ. Calcular su variación de energía interna.

Aplicando la expresión matemática del primer principio de la termodinámica:

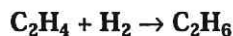
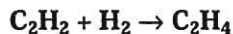
$$\Delta U = q + w$$

y teniendo en cuenta que se cede calor (*signo negativo*) y se realiza un trabajo sobre el sistema (*signo positivo*), resulta:

$$\Delta U = -125 \text{ kJ} + 80 \text{ kJ} = -45 \text{ kJ}$$

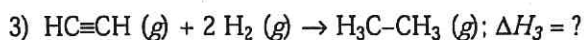
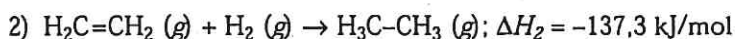
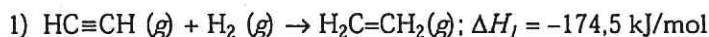
3. La entalpía de la reacción de hidrogenación del acetileno, C_2H_2 , (a 25°C) para obtener etileno es $\Delta H = -174,5$ kJ/mol, y la hidrogenación del etileno, C_2H_4 (también a 25°C), para obtener etano es $\Delta H = -137,3$ kJ/mol.

Los procesos señalados vienen descritos por las siguientes ecuaciones:



¿Cuál será la entalpía de hidrogenación del acetileno (a 25°C) para obtener directamente etano?

Las tres ecuaciones termoquímicas son:

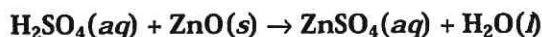
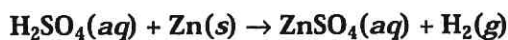


Fijándonos en estas ecuaciones, se deduce fácilmente que: $3) = 1) + 2)$.

Por lo tanto, de acuerdo con la *ley de Hess*, se cumplirá:

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -174,5 - 137,3 = -311,8 \text{ kJ/mol}$$

4. A partir de los siguientes datos de entalpía de reacción (todos a 298 K, 1 atm y en la misma concentración de las sustancias disueltas), para los procesos:

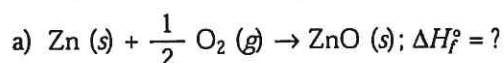


donde los valores de ΔH son, respectivamente,

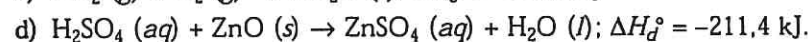
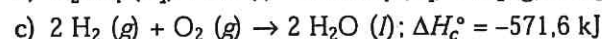
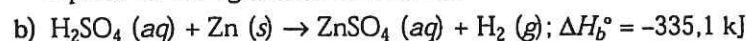
$$-335,1 \text{ kJ}, -571,6 \text{ kJ y } -211,4 \text{ kJ}.$$

Calcular la entalpía normal de formación del óxido de cinc.

Hay que calcular la entalpía estándar de la reacción:



a partir de las siguientes ecuaciones:

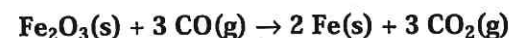


Fijándonos atentamente en estas ecuaciones, se deduce que: $a) = b) + \frac{1}{2} c) - d)$.

Por lo tanto, y de acuerdo con la ley de Hess, será:

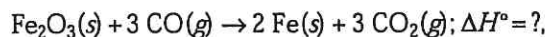
$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_b^\circ + \frac{1}{2} \Delta H_c^\circ - \Delta H_d^\circ = -335,1 - \frac{1}{2} 571,6 - (-211,4) = -409,5 \text{ kJ/mol}.$$

5. El hierro se obtiene industrialmente por reducción del mineral de hierro (Fe_2O_3) con monóxido de carbono. La reacción viene descrita por la ecuación:



Calcular la entalpía de esta reacción sabiendo que $\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -825,5 \text{ kJ/mol}$ y tomando los datos necesarios de la tabla 1.

Para calcular la entalpía de la reacción:



se aplica la expresión:

$$\Delta H_{\text{reac}}^\circ = \Sigma \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \Sigma \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo los valores dados en el enunciado y en la tabla 1, teniendo en cuenta que, por definición, $\Delta H_f^\circ(\text{Fe}) = 0$, resulta:

$$\Delta H^\circ = 3 \times (-393,5) - (-825,5 - 3 \times 110,5) = -23,5 \text{ kJ}.$$

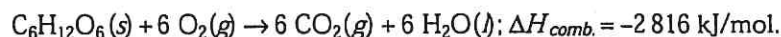
6. El calor de combustión de la glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), formándose $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, es:

$$\Delta H_{\text{comb}} = -2 \text{ 816 kJ/mol}$$

a 25 °C y 1 atm.

Calcular la entalpía normal de formación de la glucosa. (Tomar los datos necesarios de la tabla 1).

La reacción de combustión de la glucosa es:



Aplicando a esta reacción la misma expresión utilizada en el ejercicio anterior, tendremos:

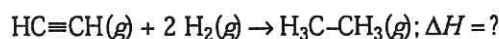
$$2816 = 6 \times (-393,5) + 6 \times (-285,8) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6);$$

de donde resulta:

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -1260 \text{ kJ/mol.}$$

7. **A partir de las energías medias de enlace de la tabla 2, calcular la entalpía de la reacción de hidrogenación del acetileno para formar etano. Comparar el resultado con el del problema 3.**

La reacción de hidrogenación del acetileno para formar etano es:



Vemos que se rompen: 1 mol de enlaces C \equiv C y 2 mol de enlaces H-H; y se forman: 1 mol de enlaces C-C y 4 mol de enlaces C-H. Aplicando la expresión:

$$\Delta H_{\text{comb.}} = \Sigma (\text{energía de enlaces rotos}) - \Sigma (\text{energía enlaces formados})$$

y tomando los valores de la tabla 2, resulta:

$$\Delta H_{\text{reac.}} = 830 + 2 \times 436 - (347 + 4 \times 415) = -305 \text{ kJ/mol,}$$

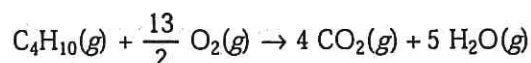
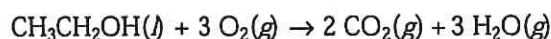
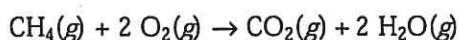
resultado que concuerda bien con el valor experimental (-311,8 kJ/mol), calculado en el ejercicio 3.

8. **A partir de los datos de la tabla 1, calcular la energía calorífica desprendida en la combustión de 100,0 g de:**

- Metano.
- Etanol.
- n*-butano.

¿Cuál de los tres es mejor combustible a igualdad de peso?

Las correspondientes reacciones de combustión son:



Aplicando la ecuación del problema 5:

$$\text{a) } \Delta H_{\text{comb.}}^\circ(\text{CH}_4) = -393,5 - (2 \times 241,8) - (-74,9) = -802,2 \text{ kJ/mol.}$$

$$\text{b) } \Delta H_{\text{comb.}}^\circ(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = -2 \times 393,5 - (3 \times 241,8) - (-277,6) = -1234,8 \text{ kJ/mol.}$$

$$\text{c) } \Delta H_{\text{comb.}}^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 4 \times 393,5 - (5 \times 241,8) - (-124,7) = -2658,3 \text{ kJ/mol.}$$

El calor desprendido, Q , en la combustión de 100,0 g de cada una será:

$$Q(\text{CH}_4) = \frac{100,0 \text{ g}}{16,04 \text{ g/mol}} \times 802,2 \text{ kJ/mol} = 5\,001 \text{ kJ.}$$

$$Q(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = \frac{100,0 \text{ g}}{46,07 \text{ g/mol}} \times 1.234,8 \text{ kJ/mol} = 2\,680 \text{ kJ.}$$

$$Q(\text{C}_4\text{H}_{10}) = \frac{100,0 \text{ g}}{58,12 \text{ g/mol}} \times 2.658,3 \text{ kJ/mol} = 4\,574 \text{ kJ.}$$

El mejor combustible, a igualdad de peso, es el metano.

9. Los procesos espontáneos son aquellos en los que:

- a) Disminuye la energía del sistema.
- b) Disminuye la entropía del sistema.
- c) Disminuye la energía libre del sistema.
- d) Desprenden calor.

Para que un proceso sea espontáneo, debe ser $\Delta G < 0$; luego la única respuesta correcta es la c.

10. Para la descomposición del óxido de plata (a 298 K y 1 atm), según la reacción:



es: $\Delta H = 30,6 \text{ kJ}$; $\Delta S = 60,2 \text{ J/K}$.

Calcular:

- a) El valor de ΔG de la reacción en dichas condiciones.
- b) La temperatura a la cual se anula ΔG (a la presión de una atmósfera), suponiendo que ΔH y ΔS no varían con la temperatura.
- c) ¿A qué temperatura será espontánea la reacción?

a) Para calcular ΔG , a 298 K y 1 atm, se aplica la expresión: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Sustituyendo los datos del enunciado, resulta:

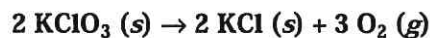
$$\Delta G = 30,6 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \times 60,2 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/K} = +12,7 \text{ kJ.}$$

b) Para que $\Delta G = 0$, debe ser $\Delta H = T\Delta S$, luego;

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{30,6 \text{ kJ}}{60,2 \cdot 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}} = 508 \text{ K.}$$

c) La reacción será espontánea ($\Delta G < 0$) a temperaturas superiores a 508 K.

11. Para la obtención de oxígeno en el laboratorio, se utiliza la descomposición del clorato potásico, según la reacción:



es: $\Delta H = -89,5 \text{ kJ}$.

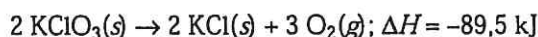
Calcular la energía calorífica que se desprende cuando se obtienen 20 L de oxígeno, medidos a 25 °C y una atmósfera.

En primer lugar pasamos los 20 L de $O_2(g)$, medidos a $25^\circ C$ y 1 atm, a condiciones normales ($0^\circ C$ y 1 atm), aplicando la ecuación de los gases perfectos:

$$\frac{P \cdot V}{T} = \frac{P_o \cdot V_o}{T_o}, \text{ esto es:}$$

$$V_o = 20 \text{ L} \frac{1 \text{ atm} \times 273 \text{ K}}{1 \text{ atm} \times 298 \text{ K}} = 18,3 \text{ L, en c.n.}$$

Según la ecuación de descomposición del clorato potásico:



para obtener 3 mol de $O_2(g)$, o bien, en volumen: $3 \text{ mol} \times 22,4 \text{ L/mol} = 67,2 \text{ L}$, se desprenden ($\Delta H < 0$) 89,5 kJ, luego:

$$\frac{67,2 \text{ L de } O_2}{89,5 \text{ kJ}} = \frac{18,3 \text{ L de } O_2}{x \text{ kJ}}; \text{ de donde: } x = 24,4 \text{ kJ.}$$

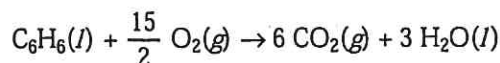
12. Cuando se queman 2,340 g de benceno (l) en una bomba calorimétrica (volumen constante), se desprenden 93,89 kJ, a $25^\circ C$ (formándose agua líquida). Calcular los valores de ΔU° y de ΔH° , para la reacción de combustión del benceno, a dicha temperatura.

Teniendo en cuenta la masa molar del benceno (78,114 g/mol), tendremos:

$$\frac{2,340 \text{ g}}{93,89 \text{ kJ}} = \frac{78,114 \text{ g (1 mol)}}{x \text{ kJ}}; \text{ de donde: } x = 3134 \text{ kJ.}$$

Como la combustión se realiza a volumen constante, será: $\Delta U^\circ_{comb.} = -3134 \text{ kJ/mol}$.

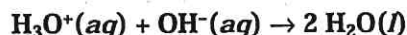
La ecuación de la combustión es:



Para calcular $\Delta H^\circ_{comb.}$ se utiliza la relación: $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$. En nuestro caso, según la ecuación de combustión, $\Delta n = -1,5 \text{ mol}$, con lo que resulta:

$$\Delta H^\circ_{comb.} = -3134 \text{ kJ/mol} - 1,5 \text{ mol} \times 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} = -3138 \text{ kJ/mol.}$$

13. La neutralización de un ácido fuerte por una base fuerte consiste, en esencia, en la reacción:



siendo: $\Delta H = -57 \text{ kJ}$. Calcular el calor desprendido cuando se neutralizan 100 mL de disolución 0,50 M de HCl con la cantidad suficiente de disolución de NaOH.

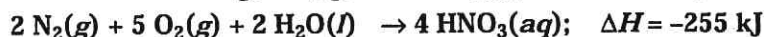
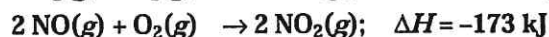
En los 100 mL = 0,100 L de la disolución 0,50 M de HCl (que está totalmente ionizado en iones H_3O^+ y Cl^-), hay: $0,100 \text{ L} \times 0,50 \text{ mol/L} = 0,050 \text{ mol}$ de H_3O^+ . Al neutralizarse estos con un exceso de iones OH^- (procedentes de la disociación total de NaOH en iones Na^+ y OH^-), el calor desprendido ($\Delta H < 0$) será:

$$Q = 0,050 \text{ mol} \times 57 \text{ kJ/mol} = 2,9 \text{ kJ.}$$

14. En la obtención industrial del ácido nítrico, la última etapa es la reacción:



Calcular su variación de entalpía a partir de los siguientes datos:



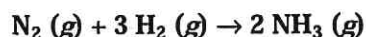
Fijándonos atentamente en las reacciones del enunciado, que llamaremos a, b, c y d, en el orden dado, se deduce que la reacción problema es:

$$a = \frac{1}{2} d - b - \frac{3}{2} c$$

Por lo tanto, de acuerdo con la ley de Hess,

$$\Delta H_a = -\frac{1}{2} 255 - 181 - \frac{3}{2} (-173) = -49 \text{ kJ.}$$

15. Cuando reacciona 1,00 g de nitrógeno, a 25 °C y 1 atm, según la reacción:

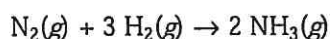


se desprenden 788,6 calorías. Calcular la entalpía de formación del amoníaco, en kJ/mol.

Teniendo en cuenta la masa molar del N_2 (28,0 g/mol), tendremos:

$$\frac{1,00 \text{ g N}_2}{788,6 \text{ cal}} = \frac{28,0 \text{ g N}_2 (1 \text{ mol})}{x \text{ cal}}; \text{ de donde: } x = 22,08 \cdot 10^3 \text{ cal} = 22,08 \text{ kcal.}$$

En la reacción de formación del amoníaco:



con 1 mol de N_2 se forman 2 mol de NH_3 , luego, al formarse 1 mol de NH_3 se desprenderán:

$$\frac{1}{2} 22,08 = 11,04 \text{ kcal/mol} = 11,04 \text{ kcal/mol} \times 4,184 \text{ kJ/kcal} = 46,2 \text{ kJ/mol.}$$

Como se desprende calor, la entalpía de formación del amoníaco será:

$$\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3) = -46,2 \text{ kJ/mol.}$$

16. La entalpía normal o estándar de formación del $\text{Cl}_2(g)$ es igual a 0 kJ/mol. Sin embargo, esto no se cumple para el $\text{Br}_2(g)$ y el $\text{I}_2(g)$. ¿Por qué?

Porque $\Delta H_f^\circ = 0$ para los elementos en su estado normal, a 25°C y 1 atm, y en estas condiciones el bromo es líquido y el yodo es sólido.

17. Teniendo en cuenta los siguientes datos (a 298 K y una atmósfera):

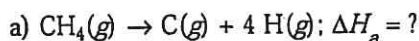
Entalpía normal de formación del metano: -74,9 kJ/mol.

Calor de sublimación del grafito: 718,4 kJ/mol.

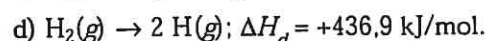
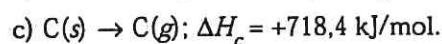
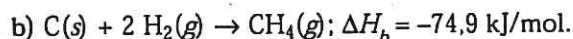
Energía de disociación de la molécula de H_2 : 436,0 kJ/mol.

Calcular la energía media del enlace C-H del metano.

La energía (o mejor entalpía) de ruptura de los 4 enlaces del metano es:



Se dan las entalpías de las reacciones:



Fijándonos en estas reacciones, se deduce:

$$a = c + 2d - b$$

Por lo tanto:

$$\Delta H_a = 718,4 + 2 \times 436,9 - (-74,9) = 1665,3 \text{ kJ/mol.}$$

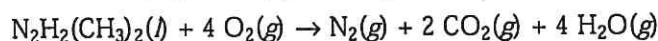
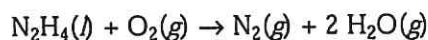
$$E(\text{C-H}) = \frac{1665,3}{4} = 416 \text{ kJ/mol.}$$

18. La hidracina, $\text{N}_2\text{H}_4(l)$, y la dimetilhidracina, $\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(l)$, se han utilizado como combustible en vehículos espaciales. Sus entalpías normales de formación son: 50,6 y 42,0 kJ/mol, respectivamente. Suponiendo que se forma vapor de agua, nitrógeno y dióxido de carbono, como productos de la combustión, y tomando los datos necesarios de una tabla de entalpías, calcular:

a) **¿Cuál será mejor combustible con respecto al peso?**

b) **¿Cuál será mejor combustible en cuanto a la contaminación atmosférica?**

Reacciones de combustión:



a) Aplicando la misma ecuación del problema 5, esto es:

$$\Delta H_{\text{reac.}} = \Sigma \Delta H_f(\text{productos}) - \Sigma \Delta H_f(\text{reactivos})$$

y tomando los datos necesarios de la tabla 1, tendremos:

$$\Delta H_{\text{comb}}^{\circ}(\text{N}_2\text{H}_4) = -2 \times 241,8 - 50,6 = -534,2 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta H_{\text{comb}}^{\circ}[\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2] = -2 \times 393,5 - 4 \times 241,8 - 42,0 = -1796,2 \text{ kJ/mol.}$$

El calor de combustión, Q , desprendido, por gramo de combustible, será:

$$Q(\text{N}_2\text{H}_4) = \frac{534,2 \text{ kJ/mol}}{32,05 \text{ g/mol}} = 16,7 \text{ kJ/g.}$$

$$Q[\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2] = \frac{1796,2 \text{ kJ/mol}}{60,10 \text{ g/mol}} = 29,9 \text{ kJ/g.}$$

La dimetilhidracina es mejor combustible respecto al peso.

b) En cuanto a la contaminación atmosférica, es mejor combustible la hidracina, que no produce CO_2 en la combustión.

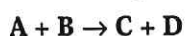
19. Las entropías, a 25 °C y en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, del agua, etanol y benceno son: 69,8, 160,7 y 173,7, respectivamente. Justificar estos valores, basándose en la estructura de los correspondientes líquidos.

Cada molécula de agua puede formar dos enlaces de hidrógeno con otras moléculas, lo que confiere al agua líquida una *notable ordenación* (algo menor que la del hielo). Por ello, el valor de su entropía es relativamente bajo.

En el etanol, las moléculas son mayores y solo pueden formar un enlace de hidrógeno, por lo que la ordenación *es menor que en el agua* y el valor de su entropía es bastante mayor.

Por último, en el benceno, las moléculas son apolares y no pueden formar enlaces de hidrógeno. Las fuerzas de atracción entre ellas son las débiles fuerzas de Van der Waals, con lo que el desorden es bastante grande. Por ello, el valor de su entropía es el mayor de los tres líquidos.

- 20. Sabiendo que, a una determinada temperatura, la reacción:



es *endotérmica* y *espontánea*, razonar si son correctas o no las siguientes afirmaciones:

- La entalpía de los productos es mayor que la de los reactivos.
- Los productos están menos desordenados que los reactivos.
- La reacción es espontánea a cualquier temperatura.
- Es una reacción muy rápida.

- a) *Correcta*. Como la reacción es *endotérmica*, $\Delta H > 0$, puesto que:

$$\Delta H = H(\text{productos}) - H(\text{reactivos})$$

tiene que ser: $H(\text{productos}) > H(\text{reactivos})$.

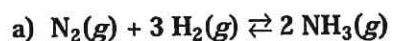
- b) *Falsa*. Para que la reacción sea *espontánea*, debe cumplirse que $\Delta G < 0$, siendo $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

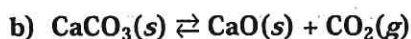
$\Delta H = H(\text{productos}) - H(\text{reactivos})$, tiene que ser: $H(\text{productos}) > H(\text{reactivos})$

Como $\Delta H > 0$, para que $\Delta G < 0$, debe ser $\Delta S > 0$ (y, además, $T\Delta S > \Delta H$). Puesto que: $\Delta S = S(\text{productos}) - S(\text{reactivos})$, tiene que ser: $S(\text{productos}) > S(\text{reactivos})$. Al ser S una medida del desorden, los productos estarán más desordenados que los reactivos.

- c) *Falsa*. Como acabamos de ver en b), al ser $\Delta H > 0$, tiene que ser $\Delta S > 0$. A ciertas temperaturas, $T\Delta S > \Delta H$, con lo que $\Delta G < 0$ y la reacción es espontánea. Pero, a temperaturas más bajas puede ocurrir que $T\Delta S < \Delta H$, con lo que entonces $\Delta G > 0$ y la reacción no es espontánea. Vemos así que la reacción no es espontánea a cualquier temperatura.
- d) *Falsa*. No se puede saber si la velocidad de reacción es rápida o lenta, puesto que dicha velocidad de reacción no depende de las magnitudes termodinámicas que determinan el calor de reacción, ΔH , ni la espontaneidad, ΔG .

21. De las siguientes reacciones químicas:





Indicar en cuál ΔS será más positivo y en cuál será más negativo.

En la reacción a entre gases, $\Delta n = -2$, por lo que $\Delta S < 0$. En cambio, en la reacción b, solo hay un gas en el segundo miembro, con lo que $\Delta S > 0$. Por último, en la reacción c, entre dos gases para dar un sólido, $\Delta S < 0$. Esta disminución de entropía debe ser mayor que en la reacción a, en la que todos son gases. Por lo tanto, ΔS será más positiva en b y más negativa en c.

22. El óxido de calcio (cal viva, utilizada para blanquear las fachadas de las casas) se obtiene por descomposición térmica del carbonato cálcico (piedra caliza). Las entropías, a 25 °C y en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, de CaCO_3 , CaO y CO_2 son: 92,5, 39,8 y 213,7, respectivamente. Tomando los datos necesarios de una tabla de entalpías, calcular:

a) ΔG° , a 25 °C, de la reacción de descomposición.

b) ¿Es espontánea dicha reacción a 25 °C?

c) ¿A qué temperatura (°C) habrá que calentar para que la reacción de obtención del CaO sea espontánea?

Reacción de descomposición térmica:



Aplicamos la ecuación del problema 5, para calcular ΔH° y ΔS° :

$$\Delta H^\circ = -635,1 - 393,5 - (-1\,206,9) = +178,3 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta S^\circ = 39,8 + 213,7 - 92,5 = +161,0 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

a) $\Delta G_{298}^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 178,3 - 298 \times 161,0 \cdot 10^{-3} = +130,3 \text{ kJ/mol.}$

b) Al ser $\Delta G_{298}^\circ > 0$, la reacción **no** es espontánea a 25 °C.

c) Cuando $\Delta H^\circ = T\Delta S^\circ$, será $\Delta G^\circ = 0$, esto es, para:

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{178,3}{161,0 \cdot 10^{-3}} = 1\,107 \text{ K} = 834 \text{ °C.}$$

Para $T > 834 \text{ °C}$, será $\Delta G^\circ < 0$ y la reacción será espontánea.

23. Para el proceso de fusión del hielo, a 0,0 °C es: $\Delta H^\circ = 6,007 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta S^\circ = 21,99 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Calcular, para este proceso, ΔG° , a 1,0 °C y a -1,0 °C, y discutir su espontaneidad a ambas temperaturas.

(En problemas como el presente, donde se dan los datos con tanta precisión, conviene tomar: 0 °C = 273,15 K).

Para 1,0 °C = 274,15 K, tendremos:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 6,007 \cdot 10^3 \text{ J/mol} - 274,15 \text{ K} \times 21,99 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 21,6 \text{ J/mol.}$$

Al ser $\Delta G^\circ < 0$, el proceso es *espontáneo*, esto es, a 1,0 °C el hielo se funde espontáneamente para dar agua líquida.

Para -1,0 °C = 272,15 K, tendremos:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 6,007 \cdot 10^3 \text{ J/mol} - 272,15 \text{ K} \times 21,99 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = + 22,4 \text{ J/mol.}$$

Al ser ahora $\Delta G^\circ > 0$, el proceso *no es espontáneo*, es decir, que el hielo puede mantenerse a $-1,0^\circ\text{C}$ sin que se funda en agua líquida.

24. Calcular ΔG° , a 25°C y a 100°C , para la reacción de disociación del N_2O_4 en NO_2 , y discutir los resultados respecto a la espontaneidad de la reacción. Datos:

$$\Delta H_f^\circ (\text{kJ/mol}): \text{N}_2\text{O}_4 = 9,16; \text{NO}_2 = 33,2.$$

$$S^\circ (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}): \text{N}_2\text{O}_4 = 304; \text{NO}_2 = 240.$$

Reacción de disociación:



Siguiendo el mismo camino que en el problema anterior:

$$\Delta H^\circ = 2 \times 33,2 - 9,16 = +57,2 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta S^\circ = 2 \times 240 - 304 = +176 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta G_{298}^\circ = 57,2 - 298 \times 176 \cdot 10^{-3} = +4,8 \text{ kJ/mol.}$$

Para $100^\circ\text{C} = 373 \text{ K}$, será:

$$\Delta G_{373}^\circ = 57,2 - 373 \times 176 \cdot 10^{-3} = -8,4 \text{ kJ/mol.}$$

Vemos que, a 25°C , $\Delta G_{298}^\circ > 0$, luego la reacción de disociación **no** es espontánea. En cambio, a 100°C , $\Delta G_{373}^\circ < 0$, y la disociación **es** ahora espontánea.

25. Analizar justificadamente la veracidad o falsedad de las siguientes proposiciones:

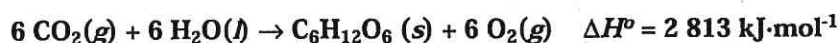
- En algunas reacciones, el calor de reacción a presión constante es igual a la variación de energía interna.
- La condensación es un proceso endotérmico.
- Las entalpías de formación pueden ser positivas o negativas.

a) *Verdadera*. A presión constante, es: $q_p = \Delta H$, y como entre ΔH y ΔU existe la relación: $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$, cuando $\Delta(pV) = 0$ será $\Delta H = \Delta U$. Esto ocurrirá cuando en una reacción a presión constante no haya *variación en el volumen*. En las reacciones con gases, cuando no haya variación en el número de moléculas o de moles de los gases que intervienen en la reacción; y prácticamente en todas las reacciones en disolución.

b) *Falsa*. La condensación es un proceso *exotérmico*, es decir, se libera calor. Como es lógico, el proceso inverso, esto es, la evaporación, es un proceso endotérmico, ya que se requiere aporte de energía para separar las moléculas del líquido hasta el estado de vapor.

c) *Verdadera*. Las entalpías de formación son negativas para las sustancias estables, que son la mayoría de las que existen en la naturaleza, pero también pueden ser negativas, para compuestos inestables, p. ej.: NO, etileno, etc.

26. Las plantas verdes sintetizan glucosa mediante la siguiente reacción de fotosíntesis:



- Calcular la energía necesaria para obtener 1 g de glucosa.

b) Calcular la entalpía de formación de la glucosa y justificar su signo.

Datos: $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(l)] = -285,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

a) La reacción de fotosíntesis de la glucosa es:



Teniendo en cuenta la masa molar de la glucosa (180 g/mol), podemos escribir:

$$\frac{180 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{2.813 \text{ kJ}} = \frac{1 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{x \text{ kJ}}; x = 15,6 \text{ kJ.}$$

b) Aplicamos a la reacción de fotosíntesis la conocida expresión:

$$\Delta H_{\text{reac.}}^\circ = \Sigma \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \Sigma \Delta H_f^\circ(\text{reactivos}).$$

Sustituyendo los datos del enunciado y recordando que $\Delta H_f^\circ(\text{O}_2) = 0$, resulta:

$$2.813 = \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) - [6 \times (-393,5) + 6 \times (-285,5)]$$

de donde se obtiene:

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -1.261 \text{ kJ/mol}$$

El signo negativo nos indica que la formación de la glucosa a partir de sus elementos: $6 \text{ C}(s) + 3 \text{ O}_2(s) + 6 \text{ H}_2(g)$, es un proceso exotérmico.

27. Describe el procedimiento para calcular en el laboratorio el calor de disolución de $\text{NaOH}(s)$ en agua. Haz el cálculo del calor de disolución (a p y T del laboratorio) suponiendo una masa de hidróxido de sodio de 1,8 g que se disuelve en 400 mL, en un calorímetro, cuyo equivalente en agua es de 12 g. El incremento de la temperatura del agua fue de 1,2 °C.

Datos: $C_e(\text{disolución}) = C_e(\text{agua}) = 4,18 \text{ J/g}\cdot\text{°C}$;

Densidad del agua = 1 g/mL.

El calor de disolución o entalpía de disolución (puesto que el proceso se realiza a presión constante) del $\text{NaOH}(s)$ en agua, se puede determinar utilizando un calorímetro como el de la Experiencia de Laboratorio (Fig. 19 del texto).

Para ello, ponemos en el calorímetro suficiente cantidad de agua para disolver el hidróxido de sodio, de modo que la disolución resulte bastante diluida.

Primero se mide la temperatura del agua, t_1 (utilizando un termómetro de décimas).

A continuación, se añade una cantidad de $\text{NaOH}(s)$, bien pesada. Se agita suavemente hasta que se disuelva todo el $\text{NaOH}(s)$ y, entonces, se anota de nuevo la temperatura, t_2 (el valor máximo que se alcance).

Recordando la ecuación de la calorimetría:

$$q = mc_e(t_2 - t_1)$$

Sustituyendo los datos del enunciado, esto es: 400 mL = 400 g de agua, 12 g del equivalente en agua del calorímetro (se desprecian los 1,8 g de NaOH) y $t_2 - t_1 = 1,2 \text{ °C}$, resulta:

$$q = 412 \text{ g} \times 4,18 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{°C}} \times 1,2 \text{ °C} = 2,07 \cdot 10^3 \text{ J}$$

Como aumenta la temperatura, será calor desprendido (signo negativo) en la disolución de 1,8 g de NaOH(s). Teniendo en cuenta la masa molar de NaOH (40,0 g/mol), se obtiene:

$$\Delta H_{disol.} = \frac{-2,07 \cdot 10^3 \text{ J}}{1,8 \text{ g}} \times 40,0 \text{ g/mol} = -46 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Nota: Conviene advertir que la entalpía de disolución depende de la concentración final del soluto. Suele tabularse el valor de $\Delta H_{disol.}$ a dilución infinita, que no se puede medir, sino que se calcula por extrapolación.

⇒ 28. a) ¿Qué significa que una reacción es espontánea?

b) ¿En qué condiciones puede transcurrir espontáneamente una reacción endotérmica?

c) Una reacción exotérmica, en las proximidades del cero absoluto, ¿transcurrirá espontáneamente?

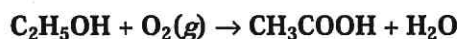
a) Una reacción es *espontánea* cuando puede tener lugar, en unas determinadas condiciones, "por sí sola", es decir sin intervención del exterior, más allá de lo necesario para mantener las condiciones que se hayan especificado (normalmente de presión y temperatura).

b) En los procesos que se realizan a p y T constantes, el criterio de espontaneidad es que disminuya la variación de la energía libre de Gibbs, esto es, que $\Delta G < 0$. Como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, y en una reacción endotérmica es $\Delta H > 0$, es necesario que, en valor absoluto, sea: $|T\Delta S| > |\Delta H|$. Debe suceder que $\Delta S > 0$ y que T sea lo suficientemente grande para que se cumpla la relación anterior.

c) La respuesta es que sí. En una reacción exotérmica se cumple que: $\Delta H < 0$. Al tender $T \rightarrow 0 \text{ K}$, tenderá $T\Delta S \rightarrow 0$, con lo que: $\Delta G \rightarrow \Delta H < 0$ y la reacción será espontánea.

Nota: Por otra parte, de acuerdo con el tercer principio de la termodinámica cuando $T \rightarrow 0 \text{ K}$, $\Delta S \rightarrow 0$.

⇒ 29. Para la reacción:



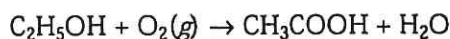
disponemos de los siguientes datos:

Sustancia	S° , J/(K·mol)	ΔH_f° , kJ/mol
C ₂ H ₅ OH	160,7	-277,6
CH ₃ COOH	159,8	-487,0
H ₂ O	70,0	-285,8
O ₂	205,0	-

a) Indicar si la reacción es exotérmica o endotérmica y si se produce un aumento o disminución de entropía.

- b) Calcular ΔG° a 298K e indicar si la reacción es espontánea. ¿Puede influir la temperatura en la espontaneidad?

La reacción dada es la oxidación del etanol a ácido acético.



- a) Aplicando la conocida expresión:

$$\Delta H_{\text{reac}}^\circ = \Sigma \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \Sigma \Delta H_f^\circ (\text{reactivos}).$$

y sustituyendo los valores dados en el enunciado, resulta:

$$\Delta H_{\text{reac}}^\circ = (-487,0 - 285,8) - (-277,6) = -495,2 \text{ kJ/mol.}$$

Puesto que $\Delta H^\circ < 0$, la reacción es exotérmica. La variación de entropía, ΔS° , en el proceso será: $\Delta S^\circ = \Sigma S^\circ (\text{productos}) - \Sigma S^\circ (\text{reactivos})$. Sustituyendo los valores dados en el enunciado, resulta:

$$\Delta S^\circ = (159,8 + 70,0) - (160,7 + 205,0) = -135,9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Vemos que se produce una *disminución de la entropía*, lo que es lógico, puesto que desaparece un gas (el O_2).

- b) A p y T constantes, el valor de ΔG° viene dado por la expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Sustituyendo los valores obtenidos en a):

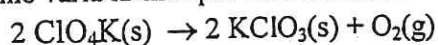
$$\Delta G^\circ = -495,2 \text{ kJ/mol} - 298 \text{ K} \times (-135,9 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/k}\cdot\text{mol}) = -454,7 \text{ kJ/mol.}$$

Al ser $\Delta G^\circ < 0$, la reacción será *espontánea*. La temperatura *influye* decisivamente en la espontaneidad de la reacción, puesto que los términos ΔH° y $-T\Delta S^\circ$ tienen signos opuestos. Si la temperatura es baja, el término $|T\Delta S^\circ|$ será pequeño, con lo que: $|\Delta H^\circ| > |T\Delta S^\circ|$ y la reacción *será espontánea* (como ocurre a 298 K = 25 °C). En cambio, si la temperatura es elevada, el término $|T\Delta S^\circ| > |\Delta H^\circ|$ y la reacción *no será espontánea*.

PRUEBA DE ACCESO A LA UNIVERSIDAD

CAPÍTULO 6: TERMOQUÍMICA

- 1.- a) Enuncie el primer principio de la termodinámica.
b) Razone si cuando un sistema gaseoso se expande disminuye su energía interna.
c) Justifique cómo varía la entropía en la reacción:

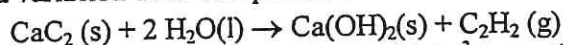


- 2.- Dadas las entalpías estándar de formación del CO_2 , $-393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y del SO_2 , $-296,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y la de combustión: $\text{CS}_2(\text{l}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{SO}_2(\text{g})$; $\Delta H^\circ = -1072 \text{ kJ}$

Calcule:

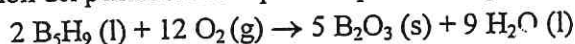
- a) La entalpía estándar de formación del disulfuro de carbono.
b) La energía necesaria para la síntesis de 2,5 kg de disulfuro de carbono.
Masas atómicas: C = 12; S = 32.

- 3.- a) Calcule la variación de la entalpía estándar de la reacción:



- b) Qué calor se desprende en la combustión de 100 dm^3 de acetileno, C_2H_2 , medidos a 25°C y 1 atm.
Datos: Entalpías estándar de formación en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: $\text{CaC}_2 = -59,0$; $\text{CO}_2 = -393,5$; $\text{H}_2\text{O} = -285,8$; $\text{Ca}(\text{OH})_2 = -986,0$; $\text{C}_2\text{H}_2 = 227,0$.

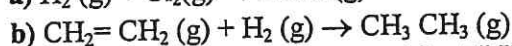
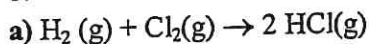
- 4.- La combustión del pentaborano líquido se produce según la reacción:



Calcule:

- a) La entalpía estándar de la reacción.
b) El calor que se desprende, a presión constante, en la combustión de un gramo de pentaborano.
Datos: Masas atómicas: H = 1; B = 11.
 $\Delta H_f^\circ[\text{B}_5\text{H}_9(\text{l})] = 73,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ[\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})] = -1263,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- 5.- Determine los valores de las entalpías de las siguientes reacciones:

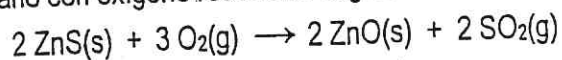


Datos: Energías de enlace ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$): (H-H) = 436,0; (Cl-Cl) = 242,7; (C-H) = 414,1; (C=C) = 620,1; (H-Cl) = 431,9; (C-C) = 347,1.

- 6.- Razone la certeza o falsedad de las siguientes afirmaciones, en relación con un proceso exotérmico:

- a) La entalpía de los reactivos es siempre menor que la de los productos.
b) El proceso siempre será espontáneo.

7.- El sulfuro de cinc al tratarlo con oxígeno reacciona según:



Si las entalpías de formación de las diferentes especies expresadas en kJ/mol son:

(ZnS) = $-184'1$; (SO₂) = $-70'9$; (ZnO) = $-349'3$. a) ¿Cuál será el calor, a presión constante de una atmósfera, que se desprenderá cuando reaccionen 17 gramos de sulfuro de cinc con exceso de oxígeno? b) ¿Cuántos litros de SO₂, medidos a 25 °C y una atmósfera, se obtendrán?

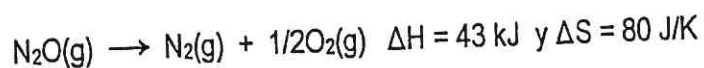
Datos: R = $0'082 \text{ atmLK}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Masas atómicas: O = 16; S = 32; Zn = 65'4.

8.- a) Calcule la variación de entalpía que se produce cuando se obtiene benceno a partir del acetileno (etino) según la reacción: $3\text{C}_2\text{H}_2(g) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6(l)$ sabiendo que las entalpías de formación del acetileno gaseoso y del benceno líquido son $-226'7 \text{ kJ/mol}$ y $-49'0 \text{ kJ/mol}$, respectivamente. b) Calcule el calor producido, a presión constante, cuando se queman 100 g de acetileno gaseoso sabiendo

que: $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(g)) = -393'5 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) = -285'5 \text{ kJ/mol}$.

Masas atómicas: H = 1; C = 12.

9.- Dada reacción:



a) Justifique el signo positivo de la variación entropía. b) Si se supone que esas funciones termodinámicas no cambian con la temperatura ¿será espontánea la reacción a 27 °C?

10.- Dada la reacción:



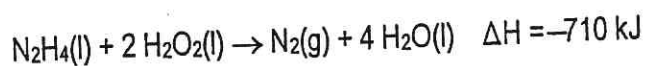
a) Determine la cantidad de calor, a presión constante, que es necesario suministrar para descomponer 3 kg de carbonato de calcio. b) Qué cantidad de carbonato de calcio se deberá utilizar para producir

7 kg de óxido de calcio si el rendimiento es del 90%.

Datos: Entalpías de formación expresadas en kJ/mol: (CaCO₃) = $-1209'6$; (CO₂) = $-393'3$; (CaO) = $-635'1$. Masas atómicas: C = 12; O = 16; Ca = 40.

11.- En una reacción en la que $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$, se considera que ambas funciones termodinámicas permanecen constantes al cambiar la temperatura. Razone, en función de la temperatura, cuándo esta reacción: a) Estará en equilibrio. b) Será espontánea.

12.- La reacción entre la hidracina (N₂H₄) y el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) se utiliza para la propulsión de cohetes:

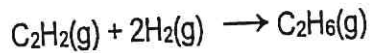


Las entalpías de formación de H₂O₂(l) y del H₂O(l) son $-187'8 \text{ kJ/mol}$ y $-285'5 \text{ kJ/mol}$, respectivamente. a) Calcule la entalpía de formación de la hidracina. b) ¿Qué volumen de nitrógeno, medido a -10 °C y 50 mm de mercurio, se producirá cuando reaccionen 64 g de hidracina?

Datos: R = $0'082 \text{ atmLK}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Masas atómicas: H = 1; N = 14; O = 16.

13.- Uno de los alimentos más consumido es la sacarosa $C_{12}H_{22}O_{11}$. Cuando reacciona con el oxígeno se transforma en dióxido de carbono y agua desprendiendo $348'9$ kJ/mol, a la presión de una atmósfera. El torrente sanguíneo absorbe, por término medio, 26 moles de O_2 en 24 horas. Con esta cantidad de oxígeno: a) ¿Cuántos gramos de sacarosa se pueden quemar al día? b) ¿Cuántos kJ se producirán en la combustión?
Masas atómicas: H = 1; C = 12; O = 16.

14.- Las entalpías de formación del agua líquida y del dióxido de carbono gas son respectivamente, $-285'5$ kJ/mol y $-393'5$ kJ/mol a 25 °C y la entalpía de combustión del acetileno es $-1295'8$ kJ/mol. a) Calcule la entalpía de formación del acetileno si consideramos que el agua formada en la combustión está en estado líquido. b) Sabiendo que la entalpía de formación del etano es $-84'6$ kJ/mol, calcule la entalpía de hidrogenación del acetileno según la reacción:



UNIDAD

7

**CINÉTICA
QUÍMICA**

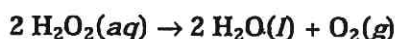
Solución a las cuestiones y problemas de final de unidad

1. De las siguientes proposiciones, señalar las que se consideren correctas. La velocidad de una reacción química puede expresarse en:

- a) s/mol; b) $\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; c) $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
d) $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$; e) Las unidades dependen de la ecuación de velocidad.

La velocidad de reacción es la variación de la concentración respecto al tiempo. Sus unidades serán las de una concentración (mol/L), dividida por un tiempo (s), esto es: $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$. La contestación correcta es la c.

2. Para la velocidad de la descomposición del agua oxigenada, en disolución 1,00 M y a 40 °C, según la ecuación:



se ha medido la velocidad inicial, respecto al reactivo H_2O_2 , resultando:
 $v = 2,45 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

- a) ¿Cuánto valdrá esta velocidad respecto a cada uno de los productos, H_2O y O_2 ?
b) Al cabo de 5 horas, ¿cómo será la velocidad, mayor, igual o menor?
a) Vale exactamente igual. Para que sea así, la variación de concentración respecto al tiempo de cualquier reactivo o producto se divide por su respectivo coeficiente estequiométrico.
b) Será menor, pues con el tiempo disminuye $[\text{H}_2\text{O}_2]$ y, con ello, la velocidad de reacción.
3. Para la reacción anterior (en las mismas condiciones), se ha obtenido como ley diferencial:

$$v = k [\text{H}_2\text{O}_2]$$

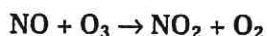
- a) ¿Qué unidades tiene la constante de velocidad, k ?
b) Calcular su valor, teniendo en cuenta los datos del ejercicio anterior.
c) ¿Cuáles son los órdenes de reacción, respecto al H_2O_2 , el H_2O , el O_2 y el orden total?

a) $k = \frac{v \text{ (mol L}^{-1}\text{s}^{-1})}{[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (mol L}^{-1})} = (\text{s}^{-1})$.

b) $k = \frac{2,45 \cdot 10^{-5}}{1,00} = 2,45 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

- c) Orden 1 respecto a H_2O_2 ; orden 0 respecto a H_2O y a O_2 ; orden total, 1.

4. Una de las reacciones responsables de la destrucción de la capa de ozono es:



Esta reacción se ha estudiado en el laboratorio, a 25 °C, obteniéndose estos datos:

Experiencia	Concentración Inicial (mol L ⁻¹)		Velocidad inicial (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
	[NO]	[O ₃]	
1ª	1,0 · 10 ⁻⁶	3,0 · 10 ⁻⁶	0,66 · 10 ⁻⁴
2ª	1,0 · 10 ⁻⁶	9,0 · 10 ⁻⁶	1,98 · 10 ⁻⁴
3ª	3,0 · 10 ⁻⁶	9,0 · 10 ⁻⁶	5,94 · 10 ⁻⁴

A partir de dichos datos:

a) Determinar la ecuación de velocidad.

b) Calcular el valor de la constante de velocidad.

a) Según las experiencias 1ª y 2ª, al triplicar [O₃], manteniendo constante [NO], se triplica v ; luego $v \sim [O_3]$. Según las experiencias 2ª y 3ª, al triplicar [NO], manteniendo ahora [O₃] constante, también se triplica v ; luego $v \sim [NO]$. La ecuación de velocidad será:

$$v = k [NO] [O_3]$$

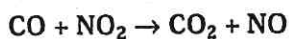
b) De la 1ª experiencia, se obtiene:

$$k = \frac{0,66 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \times 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}} = 2,2 \cdot 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

5. Si una reacción química es fuertemente exotérmica, ¿se realiza con una gran velocidad? Razonar la respuesta.

No se sabe. La velocidad de reacción no tiene ninguna relación con ΔH .

6. Consideremos la siguiente reacción:



Si dos moléculas de CO y NO₂ chocan entre sí con gran energía cinética, ¿es suficiente esta condición para que se produzca reacción? Razonar la respuesta.

Es necesario, pero no suficiente, pues se necesita, además, que choquen con la orientación adecuada.

7. Para la reacción del ejercicio anterior se conocen las energías de activación de las reacciones directa e inversa, que son:

$$E^a_d = 134 \text{ kJ}; E^a_i = 473,5 \text{ kJ}$$

Calcular la entalpía de reacción.

De la figura 5 (libro de texto, ver también la figura del ejercicio 18) se deduce:

$$\Delta H = E^a_d - E^a_i = 134 - 473,5 = -339,5 \text{ kJ}$$

8. Tenemos una cierta cantidad de sustancia sólida, en forma de cubos de un centímetro de arista, que reacciona con un gas. Si dividimos todo el sólido, primero en forma de cubitos de un milímetro de arista y después de un micrómetro de arista, ¿cuánto aumentaría, aproximadamente, la velocidad de reacción?

Cubos iniciales: $S = 6 \times 1 = 6 \text{ cm}^2$.

Cubitos de 1 mm de arista: $S' = 10^3 \times 6 \text{ mm}^2 = 6 \cdot 10^3 \text{ mm}^2 = 60 \text{ cm}^2$.

La superficie ha aumentado 10 veces, y lo mismo aumentará la velocidad de reacción.

Cubitos de $1 \mu\text{m}$ de arista. Al dividir un cubo original de 1 cm^3 de volumen, se obtienen $10^{12} = (10^4)^3$ cubitos, cuya superficie total será $S'' = 10^{12} \times 6 \mu\text{m}^2 = 6 \cdot 10^{12} \mu\text{m}^2 = 6 \cdot 10^4 \text{ cm}^2$. La superficie ha aumentado $10^4 = 10\,000$ veces y lo mismo aumentará la velocidad.

9. Explicar por qué al elevar la temperatura aumenta tanto la velocidad de las reacciones químicas.

Porque, al elevar la temperatura, aumenta mucho el porcentaje de moléculas activadas (ver figura 10 del libro de texto).

10. En una reacción química se añade un catalizador positivo, con lo que la velocidad de la reacción directa se hace 50 veces mayor. ¿Cuánto se modificará la constante de velocidad de la reacción inversa? Razonar la respuesta.

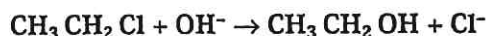
Los catalizadores modifican el camino de reacción, haciendo menor tanto E_d como E_r . Si v_d se hace 50 veces mayor, lo mismo le ocurrirá a v_r , por lo que k_i se hará también 50 veces mayor.

11. Si el tiempo se expresa en segundos y las concentraciones en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, deducir las unidades de la constante de velocidad, k , para una reacción de segundo orden total.

La ecuación de velocidad puede escribirse en forma simplificada: $v = k[X]^2$.

$$k = \frac{v \text{ (mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}}{[X]^2 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}^2} = (\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1})$$

12. Para la reacción de obtención de etanol por hidrólisis de cloruro de etilo, en medio básico:



se ha demostrado experimentalmente que la velocidad no depende de la concentración de los iones OH^- (siempre que sea superior a un valor umbral). Deducir la ecuación cinética de la velocidad.

Si la velocidad de reacción no depende de $[\text{OH}^-]$, la ecuación cinética de velocidad será:

$$v = k [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}]$$

13. Para la reacción de oxidación con oxígeno del óxido nítrico a dióxido de nitrógeno, se han obtenido los siguientes datos:

Experiencia	Concentración inicial (mol L ⁻¹)		Velocidad inicial (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
	[NO]	[O ₂]	
1ª	1,0 · 10 ⁻³	1,0 · 10 ⁻³	6,5 · 10 ⁻⁶
2ª	2,0 · 10 ⁻³	1,0 · 10 ⁻³	26,0 · 10 ⁻⁶
3ª	1,0 · 10 ⁻³	3,0 · 10 ⁻³	19,5 · 10 ⁻⁶

A partir de estos datos:

- Determinar la ecuación diferencial de velocidad.
- Calcular el valor de la constante de velocidad.
- Calcular la velocidad inicial cuando:

$$[\text{NO}] = [\text{O}_2] = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

- Según las experiencias 1ª y 2ª, al duplicar [NO], manteniendo constante [O₂], la velocidad se hace 2² = 4 veces mayor; por tanto, $v \sim [\text{NO}]^2$. Según las experiencias 1ª y 3ª, al triplicar [O₂], manteniendo [NO] constante, también se triplica v ; luego $v \sim [\text{O}_2]$. La ecuación de velocidad será:

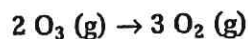
$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

- De la 1ª experiencia, se obtiene:

$$k = \frac{6,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})^2 \times 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}} = 6,5 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$$

- $v = 6,5 \cdot 10^3 \times (4,0 \cdot 10^{-3})^2 \times 4,0 \cdot 10^{-3} = 4,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

14. Para la descomposición del ozono, según la reacción global:



se ha medido la velocidad inicial de la reacción en función de las presiones parciales de O₃ y de O₂, obteniéndose los siguientes resultados:

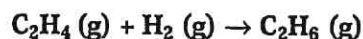
Experiencia	Presiones parciales iniciales (mm Hg)		Velocidad inicial (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
	O ₃	O ₂	
1ª	2,0	5,0	60
2ª	2,0	10,0	30
3ª	4,0	10,0	120

Determinar, a partir de estos datos, la ley diferencial de velocidad.

Si nos fijamos en las experiencias 2ª y 3ª, vemos que, cuando se duplica $[O_3]$, manteniendo constante $[O_2]$, la velocidad se hace $2^2 = 4$ veces mayor; luego $v \sim [O_3]^2$. En cambio, según las experiencias 1ª y 2ª, al duplicar $[O_2]$, manteniendo constante $[O_3]$, vemos que la velocidad se hace la mitad, lo que nos indica que $v \sim 1 / [O_2]$. La ecuación de velocidad será: $v = k [O_3]^2 [O_2]^{-1}$.

Nota: Como, según la ley de Dalton, la presión parcial de un gas es proporcional a su concentración, para razonamientos cualitativos pueden tomarse concentraciones en lugar de presiones parciales.

15. Para la reacción de hidrogenación del etileno a etano, en fase gaseosa, según la ecuación:



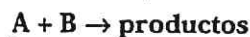
se ha obtenido experimentalmente la ecuación de velocidad:

$$v = k [C_2H_4] [H_2]$$

Manteniendo constante la temperatura, se comprime la mezcla reaccionante hasta que la presión total se hace tres veces mayor. ¿Cuánto aumentará la velocidad de reacción?

A temperatura constante, el volumen de un gas es inversamente proporcional a la presión. Si la presión se hace 3 veces mayor, el volumen se hará 3 veces menor, y las concentraciones de ambos gases, C_2H_4 y H_2 , se harán 3 veces mayores. La velocidad de reacción aumentará: $3 \times 3 = 9$ veces.

16. Para la reacción:



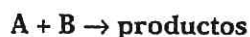
a 100 °C, se ha obtenido experimentalmente la ecuación de velocidad:

$$v = k [A] [B]^2$$

Sin variar las cantidades de A y B y a la misma temperatura, se cambia el recipiente de reacción por otro, cuyo volumen es la mitad del primitivo. Calcular la variación que sufrirá la velocidad de reacción.

A temperatura constante, si el volumen se reduce a la mitad, las concentraciones de A y B se duplicarán. La velocidad de reacción se hará: $2 \times 2^2 = 8$ veces mayor.

17. Para la reacción:



a 25 °C, se ha obtenido experimentalmente la ecuación de velocidad:

$$v = k [A] [B]^2$$

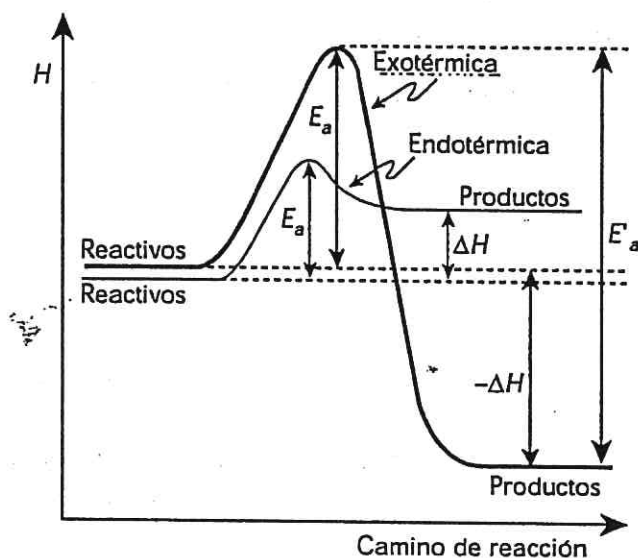
siendo $k = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Calcular la velocidad inicial de la reacción cuando $[A] = [B] = 0,20 \text{ mol/L}$.

Sustituyendo los datos en la ecuación de velocidad, tendremos:

$$v = k [A] [B]^2 = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1} \times 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 = 9,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

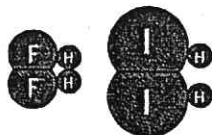
18. En un mismo diagrama entálpico, dibujar el camino de una reacción exotérmica lenta y de una endotérmica más rápida que la anterior.



Como se aprecia en el diagrama: E_a (exot.) $>$ E_a (endot.), por lo que la reacción endotérmica será más rápida.

19. La reacción de síntesis del fluoruro de hidrógeno es muy rápida a la temperatura ordinaria, mientras que la del yoduro de hidrógeno es muy lenta. Dar una posible explicación, considerando la formación del complejo activado. (Indicación: Distancias interatómicas (Å): $H_2 = 0,80$; $F_2 = 1,4$; $I_2 = 2,8$).

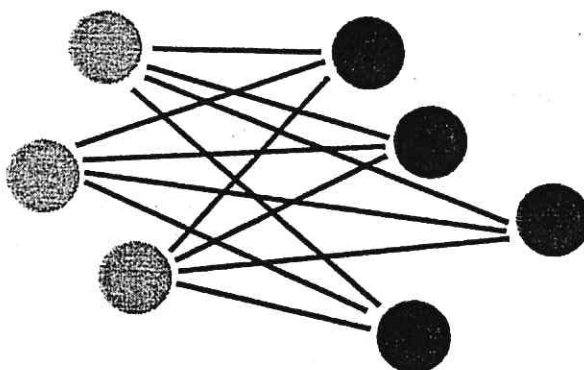
Es muy probable que los respectivos complejos activados de ambas reacciones sean como los representados esquemáticamente en la siguiente figura:



Teniendo en cuenta las distancias internucleares del F_2 (1,4 Å) y del H_2 (0,80 Å), se puede deducir que, para formar el complejo activado, tiene que *relajarse* un poco el enlace H-H, por lo que la energía de activación debe ser relativamente pequeña y, por lo tanto, la reacción será bastante rápida. En cambio, como la distancia internuclear del I_2 (2,8 Å) es 3,5 veces mayor que la del H_2 (0,80 Å), para formar el complejo activado, la *relajación* de los enlaces H-H debe ser muy grande, llegando incluso a su ruptura. Por ello, la energía de activación será muy grande, con lo que la reacción será muy lenta.

20. ¿Cuántas son las posibilidades de choque entre 3 moléculas de A y 4 moléculas de B? Hacer el dibujo correspondiente.

Las posibilidades de choques entre tres moléculas de A y 4 moléculas de B son $3 \times 4 = 12$, como puede verse en la siguiente figura:



21. ¿Hay alguna relación entre la energía de activación de una reacción y su calor de reacción? Razonar la respuesta.

Como puede verse en el diagrama entálpico del problema 18 (reacción exotérmica): $E'_a = E_a - \Delta H$, siendo E'_a la energía de activación de la reacción inversa, o bien: $\Delta H = E_a - E'_a$.

22. Para una determinada reacción, a 150°C , es $\Delta H = 245\text{ kJ}$. Deducir cuál será el valor mínimo que podría tener su energía de activación, a dicha temperatura.

El valor mínimo de la energía de activación será de 245 kJ , para poder superar la entalpía de los productos de la reacción (ver el diagrama del ejercicio 18).

23. Decir si el siguiente enunciado es verdadero o falso:

"Al aumentar la temperatura, aumenta mucho la velocidad de las reacciones endotérmicas, pero disminuye la de las reacciones exotérmicas".

Es falso. Al aumentar la temperatura se incrementa mucho la velocidad de reacción, tanto de las reacciones exotérmicas como de las endotérmicas.

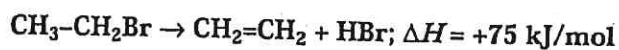
24. Explicar por qué los alimentos se cuecen más rápidamente en una olla a presión que en las ollas o cacerolas ordinarias.

Al aumentar la presión, se incrementa la temperatura de ebullición del agua, con lo que aumenta mucho la velocidad de la reacción con la que se cuecen los alimentos.

25. ¿Cómo afecta un catalizador a los valores de ΔH , ΔG y E_a de una reacción?

Un catalizador modifica el camino de reacción disminuyendo la energía de activación (catalizador positivo), pero no modifica los estados inicial ni final de la reacción, por lo que no afecta a las funciones termodinámicas H y G (funciones de estado), y no influye en los valores de ΔH ni ΔG .

26. Los alquenos pueden obtenerse por eliminación de hidrógeno de un halogenuro de alquilo. Así, el etileno se obtiene según la ecuación:



La energía de activación de esta reacción vale 226 kJ/mol . Calcular la energía de activación de la reacción inversa.

Como hemos visto en el ejercicio 21:

$$\Delta H = E_a - E'_a; E'_a = E_a - \Delta H = 226 - 75 = 151 \text{ kJ/mol.}$$

27. De las siguientes proposiciones, señalar las que se consideren correctas:

- a) La energía de activación varía mucho al añadir un catalizador.
- b) La energía de activación de la reacción directa es siempre mayor que la de la reacción inversa.
- c) Para una reacción endotérmica, la energía de activación debe ser mayor que la entalpía de reacción.

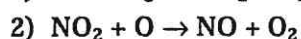
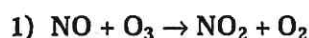
- a) Es correcta, como hemos visto en el ejercicio 25.
- b) Es falsa, como puede verse en el diagrama entálpico del ejercicio 18.
- c) Es correcta, como puede verse también en dicho diagrama.

28. De las siguientes proposiciones, señalar las que considere correctas, respecto a la adición de un catalizador positivo a un sistema reaccionante:

- a) Hace más negativo el valor de ΔH de la reacción, con lo que esta es más exotérmica y, por tanto, más rápida.
- b) Hace más negativo el valor de ΔG de la reacción, con lo que esta será más espontánea y, por tanto, más rápida.
- c) Disminuye la energía de activación, con lo que aumenta el número de choques eficaces y con ello la velocidad de reacción.
- d) Aumenta la velocidad de la reacción directa y también la velocidad de la reacción inversa.
- e) Aumenta únicamente la velocidad de la reacción directa.

- a) *Falsa*. La adición de un catalizador no afecta a las funciones termodinámicas y, por lo tanto, no modifica el valor de ΔH .
- b) *Falsa*. Por lo dicho en a, un catalizador no modifica el valor de ΔG .
- c) *Verdadera*. Un catalizador modifica el camino de reacción, con lo que disminuye la energía de activación (catalizador positivo), aumentando mucho el número de choques eficaces y, con ello, la velocidad de la reacción.
- d) *Verdadera*. Los catalizadores (positivos) disminuyen tanto la energía de activación de la reacción directa como la de la reacción inversa, con lo que aumentan ambas velocidades.
- e) *Falsa*. Como acabamos de ver en d.

29. Para la descomposición del ozono por el óxido nítrico, se ha propuesto el mecanismo:



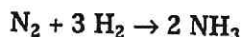
a) ¿Qué papel desempeña el NO?

b) ¿Cuál es la reacción global?

a) El NO es un catalizador portador, que se regenera en la etapa 2.

b) Reacción global: $\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2 \text{O}_2$.

30. En la reacción:



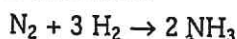
el N_2 está reaccionando a una velocidad de 0,3 M/min.

- a) ¿Cuál es la velocidad a la que está desapareciendo el H_2 ? ¿Y cuál es la velocidad a la que se está formando el NH_3 ?
- b) ¿Con estos datos se pueden proponer valores adecuados para x e y en la expresión:

$$\text{velocidad} = [\text{N}_2]^x [\text{H}_2]^y$$

o se necesita alguna otra información?

En la reacción de formación del amoníaco:



La velocidad de reacción, v , es:

$$v = \frac{-d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

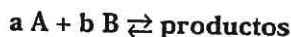
Nota: Se pone el signo menos delante del N_2 y del H_2 para que la velocidad resulte una cantidad positiva, puesto que, al disminuir con el tiempo sus concentraciones, las respectivas derivadas son negativas.

- a) Según la estequiometría de la reacción, el H_2 desaparece a una velocidad 3 veces mayor que la del N_2 , luego su velocidad de desaparición será 3 veces mayor; esto es: $3 \times 0,3 = 0,9$ M/min. El NH_3 se forma a una velocidad 2 veces mayor, luego su velocidad de formación será: $2 \times 0,3 = 0,6$ M/min.
- b) Solo con la información suministrada en el enunciado del ejercicio es imposible conocer los órdenes parciales, x e y , de la reacción. Recuérdese que x e y no son los coeficientes estequiométricos y que se deben determinar experimentalmente.

Nota: Conviene advertir que en la expresión dada para la velocidad: $v = [\text{N}_2]^x [\text{H}_2]^y$, falta la constante de velocidad, k . La expresión correcta es:

$$v = k [\text{N}_2]^x [\text{H}_2]^y.$$

31. Para una reacción cualquiera de la forma:



distinguir claramente entre velocidad de reacción, ley de velocidad de reacción y constante de velocidad de reacción.

La velocidad de reacción se define como la derivada de la concentración de uno de los reactivos o de los productos (con signo positivo) respecto al tiempo, dividida por su respectivo coeficiente estequiométrico. En este caso, será:

$$v = \frac{-1}{a} \frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[\text{B}]}{dt}$$

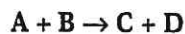
La ley de velocidad de reacción es la ecuación, obtenida experimentalmente, que expresa la velocidad de reacción en función de las concentraciones de las sustancias que intervienen en la reacción. En este caso, podría ser de la forma:

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

Los exponentes α y β son los órdenes parciales de reacción de los reactivos A y B, respectivamente.

La constante de velocidad de reacción es la constante k que figura en la ley de velocidad de reacción. No depende de las concentraciones de las sustancias que intervienen en la reacción, pero sí depende de la temperatura.

32. Para la reacción:



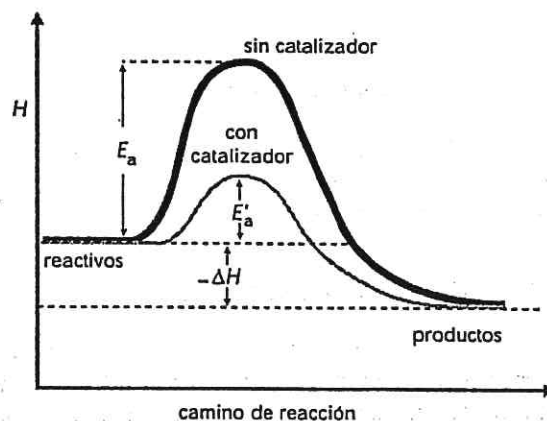
se ha encontrado experimentalmente la siguiente ecuación de velocidad:

$$v = k [A]$$

- ¿Qué se puede deducir acerca de su mecanismo?
- ¿Qué reactivos participan en el complejo activado?
- Si se dobla la concentración del reactivo B, ¿en qué proporción aumentará la velocidad de la reacción?

- La ecuación de velocidad, $v = k [A]$, nos indica que la velocidad de reacción solo depende de la concentración del reactivo A. Esto sugiere que la etapa más lenta del mecanismo de reacción, esto es, la etapa determinante de la velocidad de reacción, debe consistir en la ruptura de la molécula de A.
- Según lo que acabamos de decir, en el complejo activado debe participar solo la molécula de A.
- Como la concentración de B no figura en la ecuación de velocidad, no influye en la velocidad de reacción, esto es, si se dobla la concentración de B, la velocidad no se altera.

33. Dibujar y etiquetar un diagrama energético que refleje la evolución de una reacción exotérmica. Indicar el significado de cada uno de los términos que aparecen en el diagrama. Mostrar también cómo influirá la presencia de un catalizador positivo.



En una reacción exotérmica se desprende energía, que suele manifestarse en forma de calor. Si el proceso transcurre a $p = \text{cte.}$, dicha energía se denomina

entalpía de reacción, ΔH , que será negativa, es decir, la entalpía de los reactivos será mayor que la de los productos. En la figura adjunta (en trazo más grueso) se muestra el diagrama entálpico de la evolución de una reacción exotérmica (sin catalizador).

La energía de activación, E_a , es la energía (entalpía) necesaria para remontar la barrera de potencial, en cuya cumbre se encuentra el complejo activado.

El efecto de añadir un catalizador positivo es *disminuir* el valor de la energía de activación, E'_a , tal como se muestra en el diagrama (curva en trazo menos grueso). Por lo tanto, se produce un *aumento* de la velocidad de reacción, pero *no* se modifican las funciones termodinámicas (ΔH , ΔG).

34. Indicar, justificando las respuestas, si las siguientes proposiciones son verdaderas o falsas:

- Quando se añade un catalizador a una reacción, esta se hace más exotérmica, y su velocidad aumenta.**
- En general, las reacciones químicas aumentan su velocidad a temperaturas más altas.**
- Las reacciones químicas entre compuestos iónicos en disolución suelen ser más rápidas que en fase sólida.**
- La velocidad de las reacciones químicas, en general, es mayor en las disoluciones concentradas que en las diluidas.**

a) *Falsa*. Un catalizador solo modifica la velocidad de reacción, pero no altera los valores de las funciones termodinámicas. Esto es, el valor de ΔH no se modifica (ver diagrama entálpico del ejercicio anterior).

b) *Verdadera*. Al elevar la temperatura, aumenta mucho la velocidad de reacción. No solo aumenta la velocidad de las moléculas (y con ella el número de choques), sino que aumenta mucho el número de moléculas con energía igual o mayor a la energía de activación.

c) *Verdadera*. Los compuestos iónicos en disolución se encuentran mucho más libres que en fase sólida, por lo que las posibilidades de contacto entre las especies reactivas son mucho mayores y, con ello, la velocidad de reacción.

d) *Verdadera*. Al aumentar la concentración, aumenta el número de choques entre las especies reactivas y, con ello, la velocidad de reacción.

35. Para una reacción dada:



explicar brevemente cómo influye la presencia de un catalizador:

- En el mecanismo de la reacción.**
- En la cantidad de productos obtenida.**
- En la velocidad de reacción.**
- En la modificación del estado de equilibrio.**

a) La adición de un catalizador cambia el curso ordinario de la reacción y hace que esta transcurra por un camino diferente, modificando, en general, el mecanismo de la reacción, de tal forma que disminuye la energía de activación (catalizadores positivos).

- b) La presencia de un catalizador no afecta a las magnitudes termodinámicas de la reacción y, por lo tanto, no modifica el estado de equilibrio y no afecta a la cantidad de productos obtenidos.
- c) Al disminuir la energía de activación, un catalizador (positivo) aumenta mucho la velocidad de reacción.
- d) Como hemos dicho en b, un catalizador no modifica el estado de equilibrio de la reacción.

UNIDAD

8

EQUILIBRIO QUÍMICO

Solución a las cuestiones y problemas de final de unidad

1. Si una reacción química ha alcanzado el estado de equilibrio, ¿puede afirmarse que no hay ningún cambio interno en el sistema? ¿Qué es lo que caracteriza el equilibrio? ¿Por qué se dice que es un equilibrio dinámico?

El equilibrio químico es un equilibrio dinámico, es decir, que hay cambios internos en el sistema, puesto que los procesos microscópicos continúan. Las moléculas de reactivos siguen reaccionando para formar productos y, viceversa, las moléculas de productos reaccionan para dar reactivos. Lo que caracteriza el equilibrio es que, una vez alcanzado, no varían las concentraciones de cada una de las sustancias que intervienen.

2. Escribir la expresión de la constante de equilibrio, K_c , para cada una de las siguientes reacciones:

- a) $\text{CO (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$
 b) $\text{NH}_4\text{Cl (s)} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \text{ (g)} + \text{HCl (g)}$
 c) $\text{ZnO (s)} + \text{CO (g)} \rightleftharpoons \text{Zn (s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)}$
 d) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \text{ (s)} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3 \text{ (g)} + \text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O (l)}$

¿En cuáles de ellas es $K_p = K_c$?

a) $K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}$

b) $K_c = [\text{NH}_3][\text{HCl}]$

c) $K_c = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]}$

d) $K_c = [\text{NH}_3]^2 [\text{CO}_2]$

$K_p = K_c$ cuando, en la reacción, no varía el número de moléculas de sustancias gaseosas. Esto ocurre en a y c.

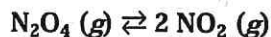
3. En un matraz de 1,00 L se introducen 0,072 moles de PCl_5 y se calienta a 250°C . Una vez alcanzado el equilibrio de disociación del PCl_5 en PCl_3 y Cl_2 , se analiza la mezcla de gases, encontrándose que contiene 0,040 moles de Cl_2 . Calcular las constantes de equilibrio K_c y K_p para la reacción de disociación del PCl_5 .

Eq. dis.:	PCl_5	\rightleftharpoons	PCl_3	+	Cl_2
n_i :	0,072		0		0
n_e :	$0,072 - 0,040$		0,040		0,040
c_e :	$0,032/1,00$		$0,040/1,00$		$0,040/1,00$

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{(0,040/1,00)^2}{0,032/1,00} = 0,050.$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}; \Delta n = +1; K_p = K_c RT = 0,050 \times 0,082 \times 523 = 2,1.$$

4. Para la reacción:



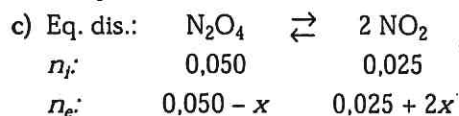
a 25 °C, es $K_c = 4,0 \cdot 10^{-2}$. En un matraz de 1,0 L se introducen 0,050 moles de N_2O_4 y 0,025 moles de NO_2 a 25 °C.

- ¿Estará la mezcla en equilibrio?
- Si no es así, ¿en qué sentido se desplazará la reacción?
- Calcular las concentraciones de ambos gases en el equilibrio.

$$a) Q = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(0,025/1,0)^2}{(0,050/1,0)} = 1,25 \cdot 10^{-2}.$$

Como $Q \neq K_c$ ($4,0 \cdot 10^{-2}$), la mezcla no estará en equilibrio.

b) Al ser $K_c > Q$, la reacción tiene que desplazarse hacia la derecha para alcanzar el equilibrio.



Al ser $V = 1,0 \text{ L}$, $c_e = n_e$ (numéricamente);

$$4,0 \cdot 10^{-2} = \frac{(0,025 + 2x)^2}{0,050 - x}$$

Haciendo operaciones se obtiene la ecuación de 2º grado:

$$4x^2 + 0,14x - 1,375 \cdot 10^{-3} = 0; x = 8,0 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{0,050 - 0,008}{1,0} = 0,042 \text{ mol/L.}$$

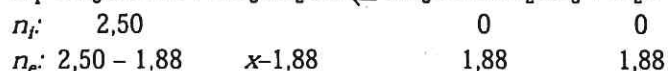
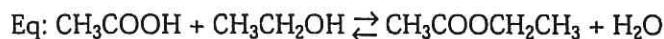
$$[\text{NO}_2] = \frac{0,025 + 2 \times 0,008}{1,0} = 0,041 \text{ mol/L.}$$

5. A partir de 150 g de ácido acético se desean obtener 166 g de acetato de etilo. Calcúlense los gramos de alcohol etílico que tendremos que utilizar, sabiendo que la constante de equilibrio de la reacción de esterificación, a 25 °C, es igual a 4,0.

Pasamos las cantidades a moles:

$$\frac{150 \text{ g}}{60,05 \text{ g/mol}} = 2,50 \text{ mol de } \text{CH}_3\text{COOH.}$$

$$\frac{166 \text{ g}}{88,10 \text{ g/mol}} = 1,88 \text{ mol de } \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3.$$

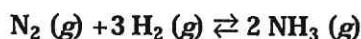


$$4,0 = \frac{(1,88/V)^2}{\frac{2,50 - 1,88}{V} \times \frac{x - 1,88}{V}}; x = 3,31 \text{ mol.}$$

$3,31 \text{ mol} \times 46,07 \text{ g/mol} = 153 \text{ g}$ de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

Como V figura el mismo número de veces en el numerador que en el denominador, no afecta al valor de K_c y no influye en los cálculos. Esto ocurre siempre que no hay variación en el número de moléculas en la reacción.

6. La síntesis del amoníaco tiene lugar según la reacción:



siendo: $\Delta H = -92,4 \text{ kJ}$.

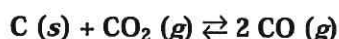
Predecir las condiciones más favorables de presión y temperatura para obtener el mayor rendimiento en amoníaco.

En la industria (proceso Haber) se suele trabajar a unos $450 \text{ }^\circ\text{C}$ y hasta $1\,000$ atmósferas, utilizando, además, catalizadores. ¿Por qué se hace así?

Al ser una reacción exotérmica $\Delta H < 0$, al disminuir la temperatura, el equilibrio se desplazará hacia la derecha. El rendimiento en amoníaco es mayor a bajas temperaturas. Como en la reacción entre gases disminuye el número de moléculas, el rendimiento en amoníaco se favorece a presiones altas.

La temperatura utilizada en la industria ($\approx 450 \text{ }^\circ\text{C}$), disminuye mucho el rendimiento. Es necesario hacerlo así, pues, aunque se utilizan catalizadores, la velocidad de reacción sería muy pequeña a temperaturas más bajas. Para compensar este efecto desfavorable, hay que trabajar a presiones de hasta $1\,000 \text{ atm}$.

7. Cuando se pasa una corriente de CO_2 por carbón al rojo, se produce la reacción:



En un recipiente cerrado a $1\,000 \text{ }^\circ\text{C}$ y presión de 20 atm , se ha encontrado experimentalmente que la mezcla de gases contiene $12,5\%$ de moles de CO_2 . Calcular:

a) La constante de equilibrio K_p .

b) Las presiones de los dos gases en el equilibrio cuando la presión se eleva a 40 atm .

a) Si hay $12,5\%$ de moles de CO_2 , habrá $100 - 12,5 = 87,5\%$ de moles de CO . Las fracciones molares son: $x_{\text{CO}_2} = 0,125$ y $x_{\text{CO}} = 0,875$.

Aplicando la relación: $p_i = x_i p$; $p_{\text{CO}_2} = 0,125 \times 20 = 2,5 \text{ atm}$; $p_{\text{CO}} = 0,875 \times 20 = 17,5 \text{ atm}$:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{17,5^2}{2,5} = 123.$$

b) Llamamos $x = p_{\text{CO}}$; $p_{\text{CO}_2} = 40 - x$. Tendremos:

$$123 = \frac{x^2}{40 - x}$$

Haciendo operaciones se obtiene la ecuación de 2° grado: $x^2 + 123x - 4.920 = 0$;
 $x = 31,8 \text{ atm}$.

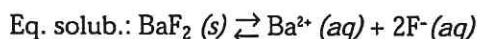
$p_{\text{CO}} = x = 31,8 \text{ atm}$; $p_{\text{CO}_2} = 40 - 31,8 = 8,2 \text{ atm}$.

8. La solubilidad del fluoruro de bario en agua pura es de 1,30 g/L, a 25 °C. Calcular, a esta temperatura:

a) El producto de solubilidad del BaF₂.

b) La solubilidad del BaF₂ (en mol/litro) en una disolución acuosa 1,0 M de BaCl₂.

$$a) S = \frac{1,30 \text{ g/L}}{175,3 \text{ g/mol}} = 7,41 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L.}$$



$S = [\text{Ba}^{2+}]$ y $[\text{F}^-] = 2S$. Sustituyendo en K_s :

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = S (2S)^2 = 4S^3 = 4 \times (7,41 \cdot 10^{-3})^3 = 1,63 \cdot 10^{-6}.$$

b) $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{BaCl}_2] = 1,0 \text{ M}$. Despejando $[\text{F}^-]$ de la expresión de K_s :

$$[\text{F}^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Ba}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1,63 \cdot 10^{-6}}{1,0}} = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

$$S = \frac{[\text{F}^-]}{2} = \frac{1,28 \cdot 10^{-3}}{2} = 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L.}$$

Vemos que es menor, debido al efecto del ión común Ba²⁺.

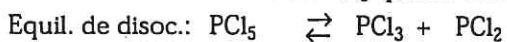
9. Para la reacción de descomposición del PCl₅ en PCl₃ y Cl₂, la constante de equilibrio, K_p , es igual a 1,78 a 250 °C. Si inicialmente tenemos 0,20 mol de PCl₅ y calentamos a 250 °C:

a) Calcular los moles de PCl₅ que habrá, cuando se alcance el equilibrio, si la presión total es de 2,00 atm.

b) Explicar qué efecto tendrá, en el equilibrio, la introducción de 2 moles de un gas inerte a volumen constante.

c) Si introducimos 0,1 mol de Cl₂, ¿cómo afectará al equilibrio?

Llamando x a los moles de PCl₅ que se disocian, tendremos:



Moles iniciales 0,20 0 0

Moles en eq: 0,20-x x x

Moles totales en el equilibrio: $n = 0,20 - x + x + x = 0,20 + x$

a) Las presiones parciales vienen dadas por la expresión: $p_i = x_i p$, esto es:

$$p_{\text{PCl}_5} = \frac{0,20 - x}{0,20 + x} \times 2,00;$$

$$p_{\text{PCl}_3} = \frac{x}{0,20 + x} \times 2,00$$

Sustituyendo en la expresión de K_p :

$$K_p = \frac{p_{\text{PCl}_3} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}}; 1,78 = \frac{\left(\frac{x}{0,20 + x} \times 2,00\right)^2}{\frac{0,20 - x}{0,20 + x}}$$

$\frac{2x^2}{0,20^2 - x^2}$; de donde se obtiene: $x = 0,14$ mol. Con esto resulta:

$$n_e(\text{PCl}_5) = 0,20 - x = 0,20 - 0,14 = 0,06 \text{ mol.}$$

b) Al introducir 2 moles de un gas inerte, a volumen constante, aumenta la presión total, pero *no se modifica* el equilibrio. En efecto, la expresión de K_c para esta reacción, es:

$$K_c = \frac{(n_{\text{PCl}_5}/V) (n_{\text{Cl}_2}/V)}{(n_{\text{PCl}_5}/V)} = \frac{n_{\text{PCl}_5} \cdot n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{PCl}_5}} = \frac{1}{V}$$

Como el valor de K_c es constante, si $V = \text{cte.}$, no puede variar la relación molar en el equilibrio.

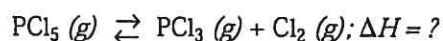
c) Si introducimos 0,1 mol de Cl_2 , aumenta la concentración de Cl_2 y, para contrarrestar este aumento, el equilibrio se desplaza *hacia la izquierda*, de acuerdo con el principio de Le Châtelier.

- 10. Para la constante de equilibrio de la reacción de disociación del PCl_5 (g) en PCl_3 (g) y Cl_2 (g), se han obtenido los siguientes valores de la constante de equilibrio K_p :**

A 500 K es: $K_p = 2,24$. A 700 K es: $K_p = 33,5$.

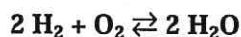
Deducir si dicha reacción es exotérmica o endotérmica y justificarlo.

Equilibrio de disociación:



Según el enunciado, al aumentar la temperatura (de 500 K a 700 K), aumenta K_p (de 2,24 a 33,5), lo que nos indica que el equilibrio se ha desplazado hacia la derecha. La reacción debe ser *endotérmica*.

- 11. Una reacción química, como, por ejemplo, la de formación del agua:**



puede asegurarse que se encuentra en equilibrio cuando:

- La cantidad de agua formada en un cierto tiempo es prácticamente nula.**
 - Las velocidades de reacción directa e inversa son nulas.**
 - Las velocidades de reacción directa e inversa son iguales, pero distintas de cero.**
 - El valor de ΔG de la reacción se hace máximo, pero negativo.**
 - El valor de ΔG de la reacción es igual a cero.**
- Es *falsa*. La cantidad de agua formada puede ser prácticamente nula, debido a que la velocidad de reacción es casi nula, pero el sistema no se encuentra en equilibrio.
 - Es *falsa*, como acabamos de ver en a.
 - Es *correcta*. Esta es la condición cinética de equilibrio.

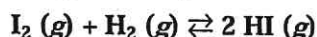
- d) Es *falsa*. Cuando ΔG es máxima y negativa, la reacción es muy espontánea, pero no hay equilibrio.
- e) Es *correcta*. Esta es la condición termodinámica de equilibrio.

12. ¿Puede una pequeña gotita de agua estar en equilibrio con su vapor en una habitación completamente cerrada? Razonar la respuesta.

No. Al ser una gotita pequeña, se evapora totalmente y no queda nada de agua líquida. Para que exista el equilibrio tiene que haber agua líquida junto con vapor de agua.

13. Se mezclan 46,0 g de I_2 y 1,00 g de H_2 en un recipiente de 2,00 litros. Se calienta esta mezcla hasta alcanzar el equilibrio a 450 °C, y entonces se observa que hay 1,90 g de I_2 .

a) Calcular la constante K_c para el equilibrio:



a dicha temperatura.

b) Calcular la presión total en el equilibrio.

a) Teniendo en cuenta las masas molares del I_2 (253,8g/mol) y del H_2 (2,016 g/mol), los moles iniciales de ambos son:

$$n_i (I_2) = \frac{46,0 \text{ g}}{253,8 \text{ g/mol}} = 0,181 \text{ mol};$$

$$n_i (H_2) = \frac{1,00 \text{ g}}{2,016 \text{ g/mol}} = 0,496 \text{ mol}.$$

Los moles en el equilibrio de I_2 , son: $n_e (I_2) = \frac{1,90 \text{ g}}{253,8 \text{ g/mol}} = 7,49 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

Por lo tanto, han reaccionado: $0,181 - 7,49 \cdot 10^{-3} = 0,174 \text{ mol}$ de I_2 con otros tantos moles de H_2 , para formar: $2 \times 0,174 = 0,348 \text{ mol}$ de HI. Los moles de H_2 en el equilibrio, son: $0,496 - 0,174 = 0,322 \text{ mol}$.

Tendremos así:

Equilibrio:	$I_2 (g)$	+	$H_2 (g)$	\rightleftharpoons	$2HI (g)$
n_i	0,181		0,496		0
n_e	$7,49 \cdot 10^{-3}$		0,322		0,348
c_e	$\frac{7,49 \cdot 10^{-3}}{2,00}$		$\frac{0,322}{2,00}$		$\frac{0,348}{2,00}$

Como vimos en el problema 5, al no haber variación en el número de moles, se puede prescindir del volumen, ya que no afecta al valor de K_c . Tendremos así:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[I_2] [H_2]} = \frac{0,348^2}{7,49 \cdot 10^{-3} \times 0,322} = 50,2.$$

b) La presión total se calcula aplicando al equilibrio la ecuación de los gases perfectos, $pV = nRT$, siendo:

$n = 0,181 + 0,496 = 0,677 \text{ mol}$ (puesto que no hay variación en la reacción).

Tendremos:

$p \text{ atm} \times 2,00 \text{ L} = 0,677 \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 723 \text{ K}$; de donde resulta:
 $p = 20,1 \text{ atm}$.

- 14. Cuando 72,0 g de ácido acético reaccionan con 41,4 g de alcohol etílico, a 25 °C, se obtienen, una vez alcanzado el equilibrio, 52,8 g de acetato de etilo más agua. Calcular la constante de equilibrio, K_c , de la reacción de esterificación a dicha temperatura.**

Teniendo en cuenta las masas molares de CH_3COOH (60,05 g/mol), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (46,07 g/mol) y $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ (88,10 g/mol), pasamos a moles las cantidades dadas:

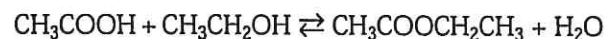
$$n_i (\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{54,05 \text{ g}}{60,05 \text{ g/mol}} = 0,900 \text{ mol};$$

$$n_i (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = \frac{41,46 \text{ g}}{46,07 \text{ g/mol}} = 0,900 \text{ mol};$$

$$n_e (\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3) = \frac{52,86 \text{ g}}{88,10 \text{ g/mol}} = 0,600 \text{ mol}.$$

Se habían formado también 0,600 mol de agua. Tendremos así:

Equil.:



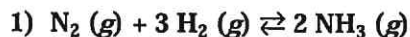
$$n_i: 0,9 \quad 0,9 \quad 0 \quad 0$$

$$n_e: 0,9 - 0,6 \quad 0,9 - 0,6 \quad 0,6 \quad 0,6$$

Como no hay variación en el número de moles, se puede prescindir del volumen, que no afecta al valor de K_c . Resulta así:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]} = \frac{0,600 \times 0,600}{(0,900 - 0,600) \times (0,900 - 0,600)} = 4,00.$$

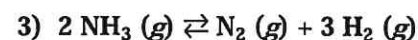
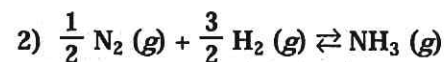
- 15. En un recipiente de 20 L se introducen 10,0 moles de nitrógeno y 16,0 moles de hidrógeno. Se cierra y se calienta a 375 °C, con lo que se produce la reacción:**

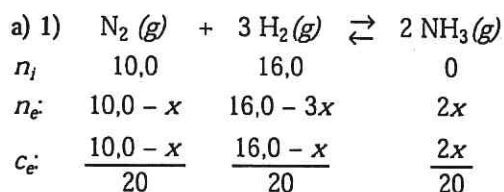


Cuando se alcanza el equilibrio, se encuentra que la concentración de amoníaco es de 0,150 mol/L. Calcular:

a) Las constantes de equilibrio K_c y K_p de dicha reacción a 375 °C.

b) Los valores de K_c , a la misma temperatura, para las reacciones:





Según el enunciado:

$$[\text{NH}_3] = \frac{2x}{20} = 0,150 \text{ mol/L}; \text{ de donde: } x = 1,5 \text{ mol. Luego:}$$

$$[\text{N}_2] = \frac{10,0 - 1,5}{20} = 0,425 \text{ mol/L.}$$

$$[\text{H}_2] = \frac{16,0 - 3 \times 1,5}{20} = 0,575 \text{ mol/L.}$$

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{(0,150)^2}{0,425 \times (0,575)^3} = 0,278.$$

$$K_p = K_c = (RT)^{\Delta n}; \Delta n = -2.$$

$$K_p = \frac{K_c}{(RT)^2} = \frac{0,278}{(0,082 \times 648)^2} = 9,8 \cdot 10^{-5}.$$

b) Para la reacción 2, igual a la 1 dividida por dos será:

$$K_c = \sqrt{K_c} = \sqrt{0,278} = 0,53$$

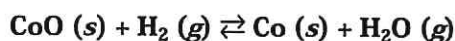
La reacción 3, que es la inversa de la 1, será:

$$K_c = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{0,278} = 3,6.$$

16. Se conocen las constantes de equilibrio, a 550 °C, de las reacciones:



Calcular, para la misma temperatura, la constante de equilibrio de la reacción de reducción del óxido de cobalto por hidrógeno:



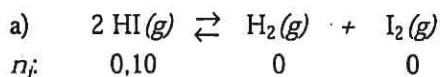
Fijándonos atentamente en las reacciones a y b, se deduce fácilmente que la reacción problema es la suma de la b y la a invertida, o sea: b-a; luego:

$$K_c = \frac{K_b}{K_a} = \frac{487}{7,23} = 67,4$$

17. En un matraz de 1,00 L se introducen 0,10 moles de HI y se calienta a 350 °C, con lo que se disocia parcialmente en H₂ y I₂. Sabiendo que, a dicha temperatura, K_c = 0,019, calcular:

a) El grado de disociación del HI.

b) La composición de la mezcla de gases cuando se alcanza el equilibrio de disociación.



$$n_e: \quad 0,10 (1 - \alpha) \quad \frac{1}{2} 0,10 \alpha \quad \frac{1}{2} 0,10 \alpha$$

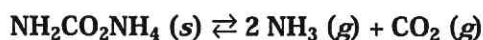
Como $V = 1,00 \text{ L}$, numéricamente $c_e = n_e$.

$$K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}; 0,019 = \frac{(1/2 0,10 \alpha)^2}{[0,10 (1 - \alpha)]^2}; \alpha = 0,22.$$

$$\text{b) } [\text{HI}] = 0,10(1 - 0,22) = 0,078 \text{ mol/L.}$$

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = \frac{1}{2} 0,10 \times 0,22 = 0,011 \text{ mol/L.}$$

18. En un recipiente cerrado se introduce un exceso de carbamato amónico sólido, que, al calentar a $225 \text{ }^\circ\text{C}$, se descompone según la reacción:



En el equilibrio, la presión total del sistema es de 60 atm . Calcular las presiones parciales de NH_3 y de CO_2 , en el equilibrio, y el valor de la constante de equilibrio K_p .

Como 1 mol de $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4 \text{ (s)}$ se disocia en 2 moles de $\text{NH}_3 \text{ (g)}$ y 1 mol de $\text{CO}_2 \text{ (g)}$, será: $p_{\text{NH}_3} = 2p_{\text{CO}_2}$. La presión total p :

$$p = p_{\text{NH}_3} + p_{\text{CO}_2} = 3p_{\text{CO}_2}; 60 = 3p_{\text{CO}_2}.$$

$$p_{\text{CO}_2} = 20 \text{ atm}; p_{\text{NH}_3} = 40 \text{ atm};$$

$$K_p = p_{\text{NH}_3}^2 p_{\text{CO}_2} = 40^2 \times 20 = 3,2 \cdot 10^4.$$

19. Para la descomposición térmica del carbonato cálcico:



es: $K_p = 1,04 \text{ atm}$, a $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Calcular la presión total que hay cuando se introducen 100 g de CaCO_3 y se calienta a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, en un recipiente de: a) $5,0 \text{ L}$; b) $10,0 \text{ L}$; c) 200 L .

Para aplicar la ley del equilibrio químico a equilibrios heterogéneos, hay que comprobar que existen sustancias sólidas (o líquidas) en equilibrio con las sustancias gaseosas.

$$\text{Hay: } \frac{100 \text{ g}}{100 \text{ g/mol}} = 1,00 \text{ mol de CaCO}_3 \text{ (s).}$$

En la descomposición total darían $1,00 \text{ mol}$ de $\text{CO}_2 \text{ (g)}$.

a) Aplicando la ecuación de los gases perfectos, $pV = nRT$, $1,00 \text{ mol}$ de $\text{CO}_2 \text{ (g)}$ en un recipiente de $5,0 \text{ L}$, a la temperatura $T = 900 + 273 = 1.173 \text{ K}$ daría una presión total:

$$p = \frac{1,00 \times 0,082 \times 1.173}{5,0} = 19,2 \text{ atm.}$$

Esta presión es mucho mayor que la permitida por la ley del equilibrio:

$$K_p = p_{\text{CO}_2} = 1,04 \text{ atm.}$$

Esto nos indica que no se ha descompuesto todo el $\text{CaCO}_3(s)$, sino que queda sólido sin descomponerse. La presión total será la p_{CO_2} del equilibrio, esto es:

$$p = p_{\text{CO}_2} (eq) = 1,04 \text{ atm.}$$

b) Haciendo el mismo cálculo para el recipiente de 10,0 L, resulta: $p = 9,61 \text{ atm}$, si se hubiese descompuesto todo el $\text{CaCO}_3(s)$. Como también es mayor que la del equilibrio, nos indica que tampoco se ha descompuesto todo el $\text{CaCO}_3(s)$, sino que queda sólido y la presión total será también la del equilibrio:

$$p = p_{\text{CO}_2} (eq) = 1,04 \text{ atm.}$$

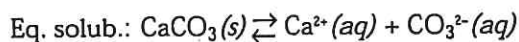
c) Haciendo el mismo cálculo para el recipiente de 200 L, resulta: $p = 0,48 \text{ atm}$, que es menor que la del equilibrio. Esto nos indica que, en este caso, se ha descompuesto todo el $\text{CaCO}_3(s)$, por lo que *no* se puede aplicar la ley del equilibrio. La presión total es la producida por 1,00 mol de $\text{CO}_2(g)$ en el recipiente de 200 L, a la temperatura de 1 173 K; esto es:

$$p = 0,48 \text{ atm.}$$

- 20. Se prepara una disolución saturada de carbonato cálcico en agua a 25 °C. Después de filtrar los residuos sólidos, se toman 500 cm³ de esta disolución y se evapora suavemente el agua, encontrando que el residuo sólido pesa 3,500 mg. Calcular el producto de solubilidad del CaCO_3 a dicha temperatura.**

El residuo sólido de 3,500 mg es la cantidad de CaCO_3 que había disuelta en 500 cm³ de disolución saturada. La solubilidad será:

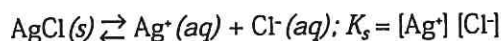
$$S = \frac{3,500 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{100,09 \text{ g/mol} \times 0,500 \text{ L}} = 6,99 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$



$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = (6,99 \cdot 10^{-5})^2 = 4,88 \cdot 10^{-9}$$

- 21. A 25 °C, el producto de solubilidad del cloruro de plata es de $1,7 \cdot 10^{-10}$ y el del fosfato de plata es de $1,6 \cdot 10^{-19}$. Si se tienen dos disoluciones acuosas saturadas de cada una de estas sales de plata, ¿en cuál será mayor la concentración de iones Ag^+ ? Calcular dicha concentración en cada disolución.**

Equilibrios de solubilidad:



$$K_s = [\text{Ag}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}]$$

En el cloruro de plata:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

En el fosfato de plata:

$$S = [\text{PO}_4^{3-}]; [\text{Ag}^+] = 3S$$

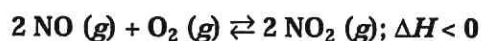
$$K_s = (3S)^3 \cdot S = 27 S^4$$

$$S = \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}} = \sqrt[4]{\frac{1,6 \cdot 10^{-19}}{27}} = 8,8 \cdot 10^{-6} \text{ M.}$$

$$[\text{Ag}^+] = 3S = 3 \times 8,8 \cdot 10^{-6} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

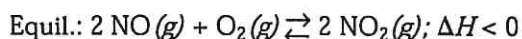
Las concentraciones de iones Ag^+ es algo mayor en la disolución de fosfato de plata.

22. Dada la siguiente reacción en equilibrio, a 25 °C:



Indicar razonadamente en qué sentido se desplazará el equilibrio cuando:

- Se eleva la temperatura.
- Se aumenta la presión total.
- Se aumenta la cantidad de O_2 .
- Se añade un catalizador.



- Al ser $\Delta H < 0$, la reacción es *exotérmica*. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, si se eleva la temperatura, el equilibrio se desplazará *hacia la izquierda*, pues entonces se absorberá calor, contrarrestando la elevación de la temperatura.
- Como en la reacción entre gases, disminuye el número de moléculas o de moles (se pasa de 3 a 2), en la misma proporción disminuye la presión. De acuerdo también con el principio de Le Châtelier, al aumentar la presión, el equilibrio se desplazará *hacia la derecha*, con lo que se contrarresta dicho aumento de presión.
- La expresión de la constante de equilibrio es: $K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}] [\text{O}_2]}$.

Si se aumenta la cantidad de O_2 , esto es $[\text{O}_2]$, tiene que disminuir $[\text{NO}]$ y aumentar $[\text{NO}_2]$, para que permanezca constante el valor de K_c . Es decir, que el equilibrio se desplazará *hacia la derecha*, de acuerdo también con el principio de Le Châtelier.

d) Los catalizadores *no modifican* el estado de equilibrio. Únicamente reducen el tiempo que se tarda en alcanzar dicho estado de equilibrio.

23. En un recipiente de 10,0 L se introducen 0,61 moles de CO_2 y 0,39 moles de H_2 . Se cierra y se calienta a 1 250 °C, con lo que tiene lugar la llamada reacción del gas de agua:



Una vez alcanzado el equilibrio, se analiza la mezcla, encontrando que hay 0,35 moles de CO_2 . Calcular:

- La composición (en moles) de la mezcla en el equilibrio.
- La composición del nuevo equilibrio cuando al anterior se le añaden 0,22 moles de H_2 .

a) $n_i(\text{CO}_2) = 0,61 \text{ mol}$; $n_i(\text{H}_2) = 0,39 \text{ mol}$; $n_e(\text{CO}_2) = 0,35 \text{ mol}$. Han reaccionado: $0,61 - 0,35 = 0,26 \text{ mol}$ de CO_2 con otros $0,26 \text{ mol}$ de H_2 , para formar $0,26 \text{ mol}$ de CO y otros $0,26 \text{ mol}$ de H_2O . En el equilibrio:

$n_e(\text{CO}_2) = 0,35 \text{ mol}$; $n_e(\text{H}_2) = 0,39 - 0,26 = 0,13 \text{ mol}$.

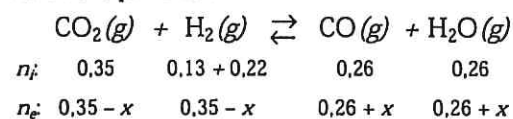
$n_e(\text{CO}) = n_e(\text{H}_2\text{O}) = 0,26 \text{ mol}$.

b) Con los datos anteriores, calculamos K_c :

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}$$

$$K_c = \frac{(0,26/10,0)^2}{(0,35/10,0) \times (0,13/10,0)} = 1,5.$$

Nuevo equilibrio:



Como ya hemos visto (problema 5), al no haber variación en el número de moléculas, no influye el volumen de K_c , por lo que prescindiremos de él, para simplificar.

$$1,5 = \frac{(0,26 + x)^2}{(0,35 - x)^2}; \quad x = 0,075 \text{ mol}.$$

$n_e(\text{CO}_2) = n_e(\text{H}_2) = 0,28 \text{ mol}$.

$n_e(\text{CO}) = n_e(\text{H}_2\text{O}) = 0,34 \text{ mol}$.

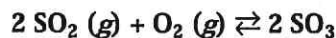
Se comprueba que el equilibrio se ha desplazado a la derecha, de acuerdo con el principio de Le Châtelier.

24. La disociación de cualquier sustancia covalente es una reacción endotérmica. De las siguientes afirmaciones, señalar las que se consideren correctas.

- a) Al aumentar la temperatura, aumenta el grado de disociación, α .
- b) Al aumentar la temperatura, disminuye α .
- c) Al aumentar la presión total, aumenta α .
- d) Al aumentar la presión total, disminuye α .
- e) Al añadir un catalizador adecuado, aumenta α .

- a) Es *correcta*. Al ser una reacción endotérmica, al aumentar la temperatura, el equilibrio se desplazará hacia la derecha, con lo que aumenta α .
- b) Es *falsa*, por lo que acabamos de decir.
- c) Es *falsa*. En la disociación aumenta el número de moléculas y con ello la presión (si se trata de gases). Al aumentar la presión total el equilibrio se desplazará hacia la izquierda, con lo que disminuye α .
- d) Es *correcta*, por lo dicho en c.
- e) Es *falsa*. Los catalizadores no influyen en el estado de equilibrio.

25. La oxidación del dióxido de azufre:



tiene $\Delta H = -197 \text{ kJ}$. Esta es la etapa más importante en la fabricación industrial de ácido sulfúrico. Indicar tres formas de aumentar el rendimiento de esta reacción.

- 1) Al ser la reacción exotérmica, $\Delta H < 0$, una disminución de la temperatura desplazará el equilibrio hacia la derecha, aumentando el rendimiento.
- 2) Como en la reacción disminuye el número de moléculas, un aumento de la presión total desplazará el equilibrio hacia la derecha.
- 3) Un aumento de la concentración de O_2 , también desplazará el equilibrio hacia la derecha.

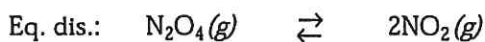
26. Los catalizadores positivos disminuyen la energía necesaria para que se forme el complejo activado (energía de activación). ¿Aumentará por ello el valor de la constante de equilibrio de la reacción? Razonar la respuesta.

Los catalizadores modifican el camino de reacción y, con ello, disminuyen la energía de activación (catalizadores positivos), con lo que aumenta mucho la velocidad de reacción; pero no afectan a las funciones termodinámicas y, por ello, *no modifican* el valor de la constante de equilibrio.

27. El tetróxido de nitrógeno se disocia parcialmente en dióxido de nitrógeno. A 60°C y $1,00 \text{ atm}$ de presión, la densidad de la mezcla en equilibrio es de $2,24 \text{ g/L}$. Calcular:

a) El grado de disociación del N_2O_4 en estas condiciones.

b) Dicho grado de disociación a 60°C y $5,00 \text{ atm}$. Justificar los resultados.



$$n_e: \quad n_i(1 - \alpha) \qquad 2n_i\alpha$$

$$n = n_i(1 - \alpha) + 2 n_i\alpha = n_i(1 + \alpha)$$

a) Aplicando la ecuación de los gases perfectos.

$$pV = n_i(1 + \alpha)RT; \quad n_i = \frac{m g}{M_m \text{g/mol}}$$

$$pV = \frac{m}{M_m} (1 + \alpha)RT; \text{ despejando } (1 + \alpha):$$

$$1 + \alpha = \frac{pM_m}{(m/V)RT}; \quad m/V = d = 2,24 \text{ g/L}$$

$$1 + \alpha = \frac{1,00 \times 92,0}{2,24 \times 0,082 \times 333}; \quad \therefore \alpha = 0,50.$$

b) Para calcular α a $5,00 \text{ atm}$, hay que conocer el valor de K_p , que se calcula a partir del valor anterior de $\alpha = 0,50$.

Aplicando la relación: $p_i = x_i p$:

$$p_{N_2O} = \frac{n_i(1-\alpha)}{n_i(1+\alpha)} p = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} p$$

$$p_{NO_2} = \frac{2n_i\alpha}{n_i(1+\alpha)} p = \frac{2\alpha}{1+\alpha} p$$

$$K_p = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O}} = \frac{[(2\alpha/1+\alpha)p]^2}{[(1-\alpha)/(1+\alpha)]p} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} p$$

$$K_p = \frac{4 \times (0,50)^2}{1 - (0,50)^2} \cdot 1,00 = 1,33.$$

Despejando α de la expresión anterior:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 4p}} = \sqrt{\frac{1,33}{1,33 + 4 \times 5,00}} = 0,25.$$

Como es lógico, al aumentar la presión total disminuye α , puesto que en la disociación aumenta el número de moléculas.

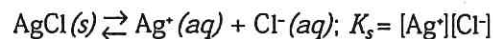
28. Se mezclan 50 mL de una disolución acuosa de $AgNO_3$ 0,020 M con otros 50 mL de una disolución acuosa de $NaCl$ 1,00 M. Calcular:

a) La concentración de iones Ag^+ que permanecen en la disolución final.

b) La cantidad de $AgCl$ que ha precipitado.

Dato: $K_s(AgCl) = 1,7 \cdot 10^{-10}$.

Equilibrio de solubilidad:



El volumen de la nueva disolución será el doble ($50 + 50 = 100$ mL), con lo que:

$$[Ag^+] = 0,010 \text{ M}; [Cl^-] = 0,50 \text{ M}.$$

a) Como el valor de K_s es sumamente pequeño ($1,7 \cdot 10^{-10}$), precipitarán prácticamente todos los iones Ag^+ , con lo que $[Cl^-] = 0,50 - 0,010 = 0,49$ M y los iones $[Ag^+]$ que permanecen serán:

$$[Ag^+] = \frac{K_s}{[Cl^-]} = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{0,49} = 3,5 \cdot 10^{-10} \text{ M}.$$

b) Este valor de $[Ag^+]$ nos confirma que han precipitado prácticamente todos los iones Ag^+ , esto es:

$$0,100 \text{ L} \times 0,010 \text{ mol/L} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol},$$

en forma de $AgCl$; luego la cantidad de $AgCl$ precipitada será:

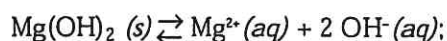
$$1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \times 143 \text{ g/mol} = 0,143 \text{ g}.$$

29. Sabiendo que la solubilidad del hidróxido de magnesio en agua es de 8,75 mg/L, indicar, razonadamente, si precipitará $Mg(OH)_2$ cuando se mezclan 75 cm³ de una disolución acuosa 0,10 M de cloruro de magnesio con 25 cm³ de una disolución acuosa 0,010 M de hidróxido sódico.

En primer lugar, a partir de la solubilidad del $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $8,75 \text{ mg/L} = 8,75 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}$, hay que calcular su producto de solubilidad, K_s . Teniendo en cuenta su masa molar ($58,3 \text{ g/mol}$), la solubilidad S (mol/L) es:

$$S = \frac{8,75 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}}{58,3 \text{ g/mol}} = 1,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L.}$$

Eq. de solub.:



de aquí se deduce: $S = [\text{Mg}^{2+}]$ y $[\text{OH}^-] = 2S$.

Sustituyendo en la expresión de K_s , resulta:

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = S(2S)^2 = 4S^3 = 4 (1,50 \cdot 10^{-4})^3 = 1,33 \cdot 10^{-11}.$$

Suponiendo los volúmenes aditivos, el volumen de la disolución final será: $75 + 25 = 100 \text{ cm}^3$. Como, tanto el MgCl_2 como el NaOH están totalmente disociados, la concentración de los iones Mg^{2+} y OH^- en la disolución final será:

$$[\text{Mg}^{2+}] = 0,10 \text{ M} \frac{75 \text{ cm}^3}{100 \text{ cm}^3} = 0,075 \text{ M.}$$

$$[\text{OH}^-] = 0,10 \text{ M} \frac{25 \text{ cm}^3}{100 \text{ cm}^3} = 0,025 \text{ M.}$$

El cociente de concentraciones Q (llamado, en este caso, producto de concentraciones) será:

$$Q = 0,075 \times (0,025)^2 = 4,7 \cdot 10^{-5}$$

Como $Q > K_s$, sí precipitará el $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

30. Calcular la solubilidad, en g/L, del fosfato tricálcico en:

a) Agua pura.

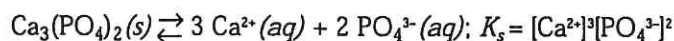
b) Una disolución acuosa de CaCl_2 $0,10 \text{ M}$.

c) Una disolución acuosa de Na_3PO_4 $0,10 \text{ M}$.

Comentar los resultados y justificarlos.

Dato: $K_s = [\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] = 1,3 \cdot 10^{-32}$.

Equilibrio de solubilidad:



a) $[\text{Ca}^{2+}] = 3S$; $[\text{PO}_4^{3-}] = 2S$

$$K_s = (3S)^3 (2S)^2 = 108S^5$$

$$S = \sqrt[5]{\frac{K_s}{108}} = \sqrt[5]{\frac{1,33 \cdot 10^{-32}}{108}} = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L.}$$

$$s = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \times 310 \text{ g/mol} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ g/L.}$$

b) Ahora $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CaCl}_2] = 0,10 \text{ M}$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Ca}^{2+}]^3}} = \sqrt{\frac{1,3 \cdot 10^{-32}}{(0,10)^3}} = 3,6 \cdot 10^{-15} \text{ mol/L.}$$

$$S = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{2} = \frac{3,6 \cdot 10^{-15}}{2} = 1,8 \cdot 10^{-15} \text{ mol/L.}$$

$$S = 1,8 \cdot 10^{-15} \text{ mol/L} \times 310 \text{ g/mol} = 5,6 \cdot 10^{-13} \text{ g/L.}$$

Vemos que la solubilidad es mucho menor, debido al efecto del ion común Ca^{2+} .

$$\text{c) } [\text{PO}_4^{3-}] = [\text{Na}_3\text{PO}_4] = 0,10 \text{ M}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{[\text{PO}_4^{3-}]^2}} = \sqrt[3]{\frac{1,33 \cdot 10^{-32}}{(0,10)^2}} = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L.}$$

$$S = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{3} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{3} = 3,67 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L.}$$

$$s = 3,67 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L} \times 310 \text{ g/mol} = 1,1 \cdot 10^{-8} \text{ g/L.}$$

También ahora la solubilidad es mucho menor que en agua pura, debido al efecto del ion común PO_4^{3-} ; pero vemos que la solubilidad es mayor que en la disolución de CaCl_2 . Esto se debe a que, a igualdad de concentración, los iones Ca^{2+} disminuyen la solubilidad más que los iones PO_4^{3-} , por figurar con mayor exponente en la expresión de K_s .

- 31. La presión de vapor del hidrogenosulfuro amónico, NH_4HS , sólido, es de 50,1 mmHg, a 25 °C. Calcular la presión total que hay, cuando se alcanza el equilibrio, a dicha temperatura, en un matraz cerrado de 3,0 L que contiene amoníaco, a la presión de 30,2 mmHg, y un exceso de NH_4HS sólido (suponer que el vapor de NH_4HS está totalmente disociado en H_2S y NH_3).**

Primero hay que calcular K_p . El equilibrio de disociación es:



$$p_{\text{NH}_3} = p_{\text{H}_2\text{S}}; \frac{p}{2} = \frac{50,1}{2} = 25,05 \text{ mmHg} = \frac{25,05}{760} = 3,30 \cdot 10^{-2} \text{ atm.}$$

$$K_p = p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{H}_2\text{S}} = (3,30 \cdot 10^{-2})^2 = 1,09 \cdot 10^{-3}$$

Si inicialmente existe NH_3 a una presión parcial:

$$p_{\text{NH}_3} = 30,2 \text{ mmHg} = \frac{30,2}{760} = 3,97 \cdot 10^{-2} \text{ atm.}$$

llamando x a la presión NH_3 producida por disociación de $\text{NH}_4\text{HS} (s)$, tendremos:

$$p_{\text{NH}_3} = 3,97 \cdot 10^{-2} + x; p_{\text{H}_2\text{S}} = x;$$

$$K_p = 1,09 \cdot 10^{-3} = (3,97 \cdot 10^{-2} + x)x; \text{ de donde se obtiene la ecuación de 2º grado:}$$

$$x^2 + 3,97 \cdot 10^{-2}x - 1,09 \cdot 10^{-3} = 0$$

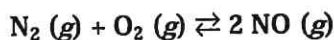
$$x = 1,86 \cdot 10^{-2} \text{ atm}; p_{\text{H}_2\text{S}} = x = 1,86 \cdot 10^{-2} \text{ atm};$$

$$p_{\text{NH}_3} = 3,97 \cdot 10^{-2} + 1,86 \cdot 10^{-2} = 5,83 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$$

$$p = p_{\text{NH}_3} + p_{\text{H}_2\text{S}} = 1,86 \cdot 10^{-2} + 5,83 \cdot 10^{-2} = 7,69 \cdot 10^{-2} \text{ atm} = 7,69 \cdot 10^{-2} \times 760 = 58,4 \text{ mmHg.}$$

- 32. A 25 °C, la entalpía normal de formación del óxido nítrico, NO , es de 90,4 kJ/mol, y su entropía es de 210,8 J · mol⁻¹ · K⁻¹, siendo las entropías normales del nitrógeno y oxígeno, 191,6 y 205,1 J · mol⁻¹ · K⁻¹, respectivamente.**

Calcular, a dicha temperatura, la constante de equilibrio, K_p , de la reacción:



A la vista del resultado, ¿qué se puede decir de la estabilidad del aire atmosférico?

La constante de equilibrio, K_p , se calcula mediante la relación:

$$-\Delta G = 2,303 RT \log K_p$$

Primero se calcula $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

$$\Delta S^\circ = 2 \times 210,8 - (191,6 + 205,1) = 24,9 \text{ J/K}$$

$$\Delta G^\circ = 2 \times 90,4 - 298 \times 24,9 \cdot 10^{-3} = 173,4 \text{ kJ}$$

$$\log K_p = \frac{-173,4 \cdot 10^3}{2,303 \times 8,315 \times 298} = -30,38.$$

$$K_p = 4,1 \cdot 10^{-31}$$

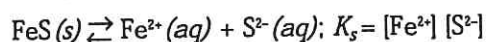
Este valor tan extremadamente pequeño nos indica que la reacción entre el N_2 y el O_2 del aire prácticamente no ocurre, por lo que el aire es completamente estable.

33. El sulfuro de hierro, FeS , es muy insoluble en agua ($K_s = 1,0 \cdot 10^{-19}$), pero se disuelve en ácidos. Sabiendo que la constante de acidez global del H_2S es $K_a = 1,0 \cdot 10^{-20}$ y que su disolución acuosa saturada es 0,10 M en H_2S , calcular la concentración máxima de iones Fe^{2+} que puede existir, sin que precipite FeS , en una disolución saturada de H_2S :

a) De $\text{pH} = 6,0$.

b) De $\text{pH} = 1,0$.

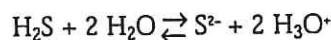
El equilibrio de solubilidad es:



La concentración máxima de iones Fe^{2+} será:

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{S}^{2-}]}$$

$[\text{S}^{2-}]$ viene regulada por la ionización del ácido H_2S :



$$K_a = \frac{[\text{S}^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]} ; 1,0 \cdot 10^{-20} = \frac{[\text{S}^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{0,10}$$

a) Para $\text{pH} = 6,0$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{1,0 \cdot 10^{-20} \times 0,10}{(1,0 \cdot 10^{-6})^2} = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-19}}{1,0 \cdot 10^{-9}} = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

Prácticamente no se ha disuelto casi nada de FeS .

b) Para $\text{pH} = 1,0$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,10 \text{ M}$.

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{1,0 \cdot 10^{-20} \times 0,10}{(0,10)^2} = 1,0 \cdot 10^{-19} \text{ M}.$$

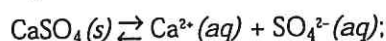
$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{1,0 \cdot 10^{-19}}{1,0 \cdot 10^{-19}} = 1,0 \text{ M}.$$

Prácticamente se ha disuelto casi todo el FeS.

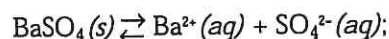
34. A una disolución acuosa que contiene iones Ca^{2+} y Ba^{2+} , ambos a la misma concentración $0,01 \text{ M}$, se le añade lentamente una disolución concentrada de sulfato sódico. Prescindiendo de la dilución, contestar a las siguientes cuestiones:

- Ion que precipitará primero en forma de sulfato.**
- Concentración de iones SO_4^{2-} para que se inicie la precipitación.**
- Concentración de iones SO_4^{2-} para que comience a precipitar el segundo catión.**
- Concentración residual del primer catión cuando comienza la precipitación del segundo. Los valores de K_s para CaSO_4 y BaSO_4 son $2,5 \cdot 10^{-5}$ y $1,1 \cdot 10^{-10}$, respectivamente.**

Equilibrios de solubilidad:



$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$



$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

a) Para que precipiten los iones Ca^{2+} :

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{2,5 \cdot 10^{-5}}{0,01} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

Para que precipiten los iones Ba^{2+} :

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{0,01} = 1,1 \cdot 10^{-8} \text{ M}.$$

Como esta es mucho menor, precipitarán primero los iones Ba^{2+} :

b) $[\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-8} \text{ M}.$

c) $[\text{SO}_4^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$

d) $[\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 4,4 \cdot 10^{-8} \text{ M}.$

Cuando empiezan a precipitar los iones Ca^{2+} , prácticamente no quedan iones Ba^{2+} en la disolución.

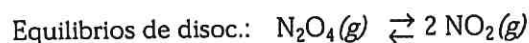
35. En un recipiente de 10 litros se introducen 0,60 moles de tetróxido de di-nitrógeno a 348,2 K. La presión en el equilibrio es de 2 atm.

Calcula para el equilibrio:



- a) El número de moles de cada sustancia en el equilibrio.
b) El valor de K_p a esa temperatura.

Llamando x a los moles de N_2O_4 que se disocian, tendremos:



Moles iniciales: 0,60 0

Moles en el equilibrio: 0,60- x $2x$

Número total de moles en el equilibrio: $n = 0,60 - x + 2x = 0,60 + x$

a) Aplicando la ecuación general de los gases perfectos, $pV = nRT$, tendremos:

$$2 \text{ atm} \times 10 \text{ L} = (0,60 + x) \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 348,2 \text{ K};$$

de donde resulta: $x = 0,10 \text{ mol}$.

Con este valor de x , será:

$$n(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,60 - x = 0,60 - 0,10 = 0,50 \text{ mol}; \quad n(\text{NO}_2) = 2x = 2 \times 0,10 = 0,20 \text{ mol}.$$

b) Las presiones parciales se calculan mediante la expresión: $p_i = x_i p$. Teniendo en cuenta que: $n = 0,60 + x = 0,60 + 0,10 = 0,70 \text{ mol}$, tendremos:

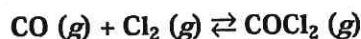
$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{0,50}{0,70} \times 2 = 1,43 \text{ atm}.$$

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{0,20}{0,70} \times 2 = 0,57 \text{ atm}.$$

Sustituyendo estos valores en la expresión de K_p , resulta:

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{(0,57)^2}{1,43} = 0,23.$$

36. En un recipiente cerrado y vacío de 10 litros se introducen 1,12 gramos de monóxido de carbono y 2,84 gramos de cloro. Se eleva la temperatura a 525 °C y, cuando se alcanza el equilibrio:



la presión total es de 328 mm de Hg.

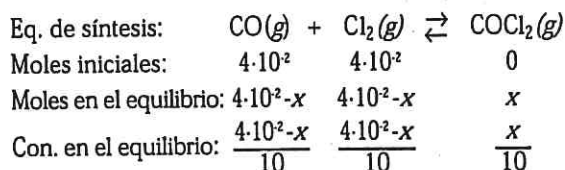
Calcular:

- a) Las constantes K_p y K_c a 525 °C para este equilibrio.
b) La composición, en % en volumen, de la mezcla gaseosa en el equilibrio.

Teniendo en cuenta las masas molares del CO (28,0 g/mol) y del Cl₂ (71,0 g/mol), los moles iniciales de ambos reactivos serán:

$$n_i(\text{CO}) = \frac{1,12 \text{ g}}{28,0 \text{ g/mol}} = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol};$$

$$n_i(\text{Cl}_2) = \frac{2,84 \text{ g}}{71,0 \text{ g/mol}} = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol. Tendremos:}$$



Los moles totales en el equilibrio son:

$$n = (4 \cdot 10^{-2} - x) + (4 \cdot 10^{-2} - x) + x = 8,0 \cdot 10^{-2} - x$$

Aplicando la ecuación general de los gases perfectos, $pV = nRT$, tendremos:

$$\frac{328}{760} \text{ atm} \times 10 \text{ L} = (8,0 \cdot 10^{-2} - x) \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 798 \text{ K};$$

de donde se obtiene: $x = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

a) Con este valor de x y sustituyendo en la expresión de K_c , resulta:

$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]} = \frac{(1,4 \cdot 10^{-2}/10)}{\frac{(4,0 \cdot 10^{-2} - 1,4 \cdot 10^{-2})^2}{10}} = 207.$$

Para calcular K_p utilizamos la relación: $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$. En nuestro caso: $\Delta n = -1$, con lo que resulta:

$$K_p = \frac{K_c}{RT} = \frac{207}{0,082 \times 798} = 3,2.$$

b) De acuerdo con la ley de Dalton, es:

$$V_i = X_i V, \text{ con lo que tendremos:}$$

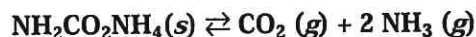
$$V_{\text{CO}} = V_{\text{Cl}_2} = \frac{4,0 \cdot 10^{-2} - 1,4 \cdot 10^{-2}}{8,0 \cdot 10^{-2} - 1,4 \cdot 10^{-2}} \times 10 = 3,94 \text{ L}$$

$$V_{\text{COCl}_2} = \frac{1,4 \cdot 10^{-2}}{8,0 \cdot 10^{-2} - 1,4 \cdot 10^{-2}} \times 10 = 2,12 \text{ L}$$

La composición de la mezcla gaseosa, en el equilibrio, en % en volumen será:

$$\begin{aligned} \text{CO} &= 39,4 \% \\ \text{Cl}_2 &= 39,4 \% \\ \text{COCl}_2 &= 21,2\% \end{aligned}$$

37. El compuesto $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$ (s) se descompone al calentarlo según la reacción:



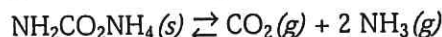
En un recipiente, en el que previamente se ha hecho el vacío, se calienta una cierta cantidad del compuesto sólido y se observa que la presión total del gas en el equilibrio es de 0,843 atm a 400 K.

a) Calcular K_p y K_c para el equilibrio representado.

b) Calcular la cantidad (en moles) del compuesto sólido que quedará sin descomponer si se introduce 1 mol en un recipiente vacío de 1 litro y se calienta hasta 400 K.

Datos: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$.

El equilibrio heterogéneo de descomposición es:



Como se produce 1 mol de CO_2 y 2 mol de NH_3 , será: $p_{\text{NH}_3} = 2p_{\text{CO}_2}$. La presión total $p = 0,843$ atm, será:

$p = p_{\text{NH}_3} + p_{\text{CO}_2} = 3p_{\text{CO}_2} = 0,843$ atm; de donde resulta: $p_{\text{CO}_2} = 0,281$ atm y $p_{\text{NH}_3} = 0,562$ atm.

a) Suponiendo que en el equilibrio de descomposición queda sustancia sólida sin descomponer, se puede aplicar la ley del equilibrio heterogéneo, con la que tendremos:

$$K_p = p_{\text{CO}_2} p_{\text{NH}_3}^2 = 0,281 \times (0,562)^2 = 8,9 \cdot 10^{-2}$$

Teniendo en cuenta la relación: $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$ y que $\Delta n = +3$, resulta:

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^3} = \frac{8,9 \cdot 10^{-2}}{(0,082 \times 400)^3} = 2,5 \cdot 10^{-6}$$

b) Llamando x a los moles del sólido que se descomponen, tendremos:



Moles iniciales: 1 0 0

Moles en el equilib.: 1-x x 2x

Concen. en el equil.: - x/1 2x/1

Sustituyendo en la expresión de K_c (cuyo valor es el hallado en a), puesto que es la misma temperatura):

$$K_c = [\text{CO}_2] [\text{NH}_3]^2; 2,5 \cdot 10^{-6} = \left(\frac{x}{1}\right) \left(\frac{2x}{1}\right)^2 = 4x^3; \text{ de donde: } x = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

En el equilibrio, quedará sin descomponerse:

$$1-x = 1-8,5 \cdot 10^{-3} = 0,9915 \text{ mol de } \text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4(s)$$

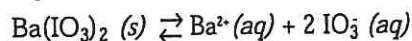
38. A 25 °C, el producto de solubilidad de una disolución acuosa saturada de $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$, es $6,5 \cdot 10^{-10}$. Calcular:

a) La solubilidad de la sal expresada en g/L.

b) La concentración molar de los iones IO_3^- y Ba^{2+} .

c) La solubilidad de la citada sal, expresada en g/L, en una disolución 0,1 M de KIO_3 , a la misma temperatura.

Equilibrio de solubilidad:



a) La solubilidad S (mol/L) será:

$$S = [\text{Ba}^{2+}] \text{ y } [\text{IO}_3^-] = 2S$$

Sustituyendo en la expresión de K_s :

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] [\text{IO}_3^-]^2 = S (2S)^2 = 4S^3; \text{ de donde:}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{6,5 \cdot 10^{-10}}{4}} = 5,5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Teniendo en cuenta la masa molar del $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ (487,13 g/mol), la solubilidad s (g/L) será: $s = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \times 487,13 \text{ g/mol} = 0,27 \text{ g/L}$.

b) $[\text{Ba}^{2+}] = S = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

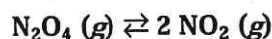
$$[\text{IO}_3^-] = 2S = 2 \times 5,5 \cdot 10^{-4} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L.}$$

c) En la disolución 0,1 M de KIO_3 , totalmente disociado, es: $[\text{IO}_3^-] = 0,1 \text{ mol/L}$, luego:

$$S = [\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{IO}_3^-]^2} = \frac{6,5 \cdot 10^{-10}}{(0,1)^2} = 6,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$
$$S = 6,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L} \times 487,13 \text{ g/mol} = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ g/L}$$

Vemos que ahora la solubilidad es muchísimo menor, debido al efecto del ion común IO_3^- .

39. Para el equilibrio químico que aparece representado por la reacción:



los valores de K_p a 400 y 500 K son, respectivamente, $4,79 \cdot 10^3$ y $1,70 \cdot 10^3$ atm. Justificar el efecto que producirán en la concentración de NO_2 las siguientes modificaciones del equilibrio.

- Un aumento de temperatura a presión constante.
- Un aumento de presión a temperatura constante.
- Un aumento de volumen a temperatura constante.

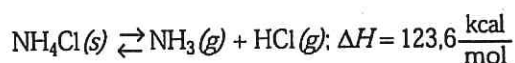
Equilibrio de disociación: $\text{N}_2\text{O}_4 (g) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (g)$

- Los datos del enunciado nos indican que K_p aumenta con la temperatura, es decir, que al aumentar la temperatura el equilibrio se desplaza hacia la derecha y, por lo tanto, *aumentará* la concentración de NO_2 .
- Como en la reacción entre gases aumenta el número de moléculas o de moles (se pasa de 1 a 2), en esta misma proporción aumentará la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, un aumento de la presión (a $T = \text{cte.}$) hará que el equilibrio se desplace hacia la izquierda, para así contrarrestar el aumento de presión. Es decir que *disminuirá* $[\text{NO}_2]$.
- Un aumento de volumen (a $T = \text{cte.}$) equivale a una disminución de la presión. Por lo tanto, según lo dicho en b), el equilibrio se desplazará ahora hacia la derecha, *aumentando* $[\text{NO}_2]$.

40. El proceso de descomposición del $\text{NH}_4\text{Cl} (s)$ para dar $\text{NH}_3 (g)$ y $\text{HCl} (g)$ tiene un $\Delta H = 123,6 \text{ kcal/mol}$, a cierta temperatura. Una vez alcanzado el equilibrio en este proceso:

- Razonar cómo afectaría a la concentración de NH_3 : *i)* una disminución de la temperatura; *ii)* un aumento de la presión.
- Explicar cómo afectaría a K_c un aumento de la temperatura.
- ¿Cómo afectaría a K_c un aumento de la concentración de $\text{HCl} (g)$?

El equilibrio heterogéneo de descomposición del cloruro amónico es:



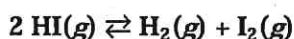
- i.* Como es un proceso endotérmico, $\Delta H > 0$, una disminución de la temperatura hará que el equilibrio se desplace hacia la izquierda, con lo que se desprende calor, contrarrestando así la disminución de temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier. Por lo tanto, *disminuirá* la concentración de NH_3 .

ii. En la reacción hay un aumento del número de moléculas o de moles de sustancias gaseosas (se pasa de 0 a 2) y en esta proporción aumentará la presión. Al aumentar la presión externa, el equilibrio se desplazará hacia la izquierda para así contrarrestar dicho aumento de presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier. Por lo tanto, al aumentar la presión *disminuye* $[\text{NH}_3]$.

b) Teniendo en cuenta lo dicho en a) *i*, al aumentar la temperatura el equilibrio se desplazará hacia la derecha, aumentando $[\text{NH}_3]$ y $[\text{HCl}]$ y, con ello, también el valor de $K_c = [\text{NH}_3] [\text{HCl}]$.

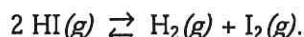
c) La constante de equilibrio K_c solo depende de la temperatura, pero no depende de las concentraciones de las sustancias que intervienen en la reacción. Por lo tanto, un aumento de $[\text{HCl}]$ no afecta al valor de K_c .

41. El yoduro de hidrógeno se descompone según el equilibrio siguiente:



Dentro de un recipiente cerrado, en equilibrio, hay 0,38 moles de $\text{I}_2(g)$, 0,08 moles de $\text{H}_2(g)$ y 1,24 moles de $\text{HI}(g)$. Se añaden 0,30 moles de $\text{H}_2(g)$ y se establece de nuevo el equilibrio. Calcula el número de moles de cada gas en el equilibrio (que se establece después de la adición del hidrógeno).

Equilibrio de descomposición del yoduro de hidrógeno:

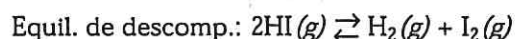


Con los datos del enunciado (moles en el equilibrio) y llamando V al volumen del recipiente, podemos calcular el valor de la constante de equilibrio K_c , esto es:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2] [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{(0,08/V) (0,38/V)}{(1,24/V)^2} = 2,0 \cdot 10^{-2}$$

Como puede apreciarse, el volumen del recipiente V , al figurar el mismo número de veces en el numerador y en el denominador, no influye en el valor de K_c . Como ya vimos en el problema 5, esto ocurre siempre que no haya variación en el número de moles de sustancias gaseosas en la reacción.

Al añadir 0,30 mol de H_2 , se establece un nuevo equilibrio. Llamando x a los moles de H_2 que reaccionan, tendremos:



Moles iniciales: 1,24 0,08+0,30 0,38

Moles en el equilib.: 1,24+2x 0,38-x 0,38-x

Para simplificar, prescindiremos de V , que, como hemos visto, no afecta al valor de K_c , tendremos así:

$$K_c = 2,0 \cdot 10^{-2} = \frac{(0,38-x)^2}{(1,24+2x)^2}$$

de donde se obtiene: $x = 0,16$ mol. Con este valor de x , los moles de cada gas en el nuevo equilibrio serán:

$$n(\text{H}_2) = n(\text{I}_2) = 0,38 - x = 0,38 - 0,16 = 0,22 \text{ mol};$$

$$n(\text{HI}) = 1,24 + 2x = 1,24 + 2 \times 0,16 = 1,56 \text{ mol}.$$

PRUEBAS DE ACCESO A LA UNIVERSIDAD

CAPÍTULOS 7 Y 8: CINÉTICA Y EQUILIBRIO QUÍMICO

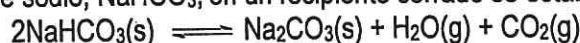
1.- En un recipiente de 1L, a 2000 K, se introducen $6'1 \cdot 10^{-3}$ moles de CO_2 y una cierta cantidad de H_2 , produciéndose la reacción:



Si cuando se alcanza el equilibrio, la presión total es de 6 atm, calcule: a) Los moles iniciales de H_2 . b) Los moles en el equilibrio de todas las especies químicas presentes.

Datos: $R = 0'082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. $K_c = 4'4$

2.- Al calentar bicarbonato de sodio, NaHCO_3 , en un recipiente cerrado se establece el siguiente equilibrio:



Indique razonadamente, cómo se afectaría la posición del equilibrio si permaneciendo constante la temperatura: a) Se retira CO_2 del sistema. b) Se adiciona H_2O al sistema. c) Se retira parte de NaHCO_3 del sistema.

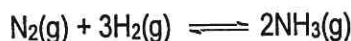
3.- En la reacción:



la constante de equilibrio K_c , a 1200 °C, vale $1'04 \cdot 10^{-3}$

a) Si la concentración inicial de bromo molecular es 1 M, calcule la concentración de bromo atómico en el equilibrio. b) ¿Cuál es el grado de disociación del Br_2 ?

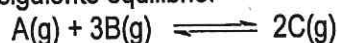
4.- La siguiente tabla presenta la variación de la constante de equilibrio con la temperatura para la síntesis del amoníaco según la reacción:



Temperatura(°C)	25	200	300	400	500
K_c	$6 \cdot 10^5$	0'65	0'011	$6'2 \cdot 10^{-4}$	$7'4 \cdot 10^{-5}$

Indique, razonadamente, si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: a) La reacción directa es endotérmica. b) Un aumento de la presión sobre el sistema en equilibrio favorece la obtención de amoníaco.

5.- En un recipiente de 10 litros se introducen 2 moles de compuesto A y 1 mol del compuesto B. Se calienta a 300 °C y se establece el siguiente equilibrio:



Sabiendo que cuando se alcanza el equilibrio el número de moles de B es igual al de C. Calcule:

a) Las concentraciones de cada componente en el equilibrio. b) El valor de las constantes de equilibrio K_c y K_p a esa temperatura.

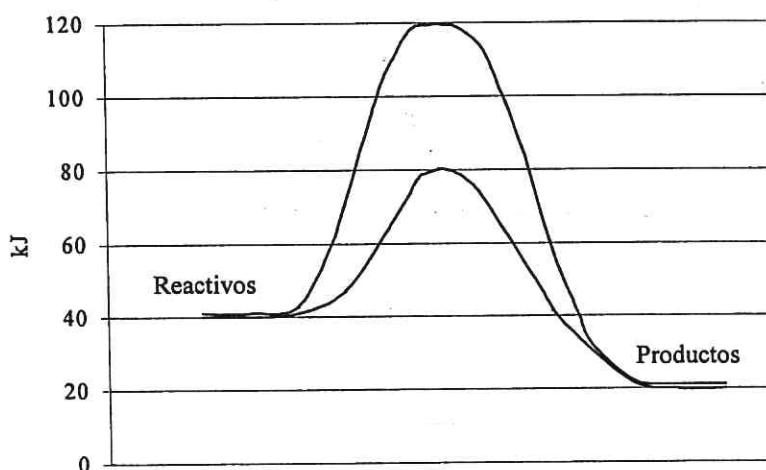
Datos : $R = 0'082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

6.- A 200 °C y 2 atmósferas el PCl_5 se encuentra disociado en un 50%, según el siguiente equilibrio:



Calcule: a) La presión parcial de cada gas en el equilibrio. b) Las constantes K_C y K_P a esa temperatura. Datos: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

7.- La figura muestra dos caminos posibles para una cierta reacción. Uno de ellos corresponde a la reacción en presencia de un catalizador:



a) ¿Cuál es el valor de la energía de activación de la reacción catalizada?

b) ¿Cuál es el valor de la entalpía de la reacción?

c) ¿Qué efecto producirá un aumento de la temperatura en la velocidad de la reacción?

Coordenada de reacción

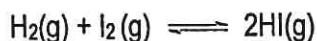
8.- Dado el equilibrio:



Señale, razonadamente, cuál de las siguientes medidas produce un aumento de la concentración de monóxido de carbono: a) Elevar la temperatura. b) Retirar vapor de agua de la mezcla en el equilibrio. c) Introducir H_2 en la mezcla en equilibrio.

9.- Para una reacción hipotética: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$, en unas condiciones determinadas, la energía de activación de la reacción directa es 31 kJ, mientras que la energía de activación de la reacción inversa es 42 kJ. a) Represente, en un diagrama energético, las energías de activación de la reacción directa e inversa. b) La reacción directa, ¿es exotérmica o endotérmica? Razone la respuesta. c) Indique cómo influirá en la velocidad de reacción la utilización de un catalizador.

10.- Se introduce una mezcla de 0,5 moles de H_2 y 0,5 moles de I_2 en un recipiente de 1 litro y se calienta a la temperatura de 430 °C. Calcule: a) Las concentraciones de H_2 , I_2 y HI en el equilibrio, sabiendo que, a esa temperatura, la constante de equilibrio K_C es 54,3 para la reacción:



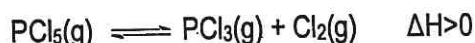
b) El valor de la constante K_P a la misma temperatura.

11.- En un recipiente de 2 litros que se encuentra a 25 °C, se introducen 0'5 gramos de N₂O₄ en estado gaseoso y se produce la reacción :



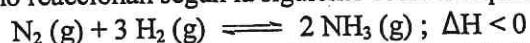
Calcule: a) La presión parcial ejercida por el N₂O₄ en el equilibrio. b) El grado de disociación del mismo.
 Datos: K_P = 0'114. Masas atómicas: N = 14; O = 16.

12.- Para el siguiente equilibrio:



Indique, razonadamente, el sentido en que se desplaza el equilibrio cuando: a) Se agrega cloro gaseoso a la mezcla en equilibrio. b) Se aumenta la temperatura. c) Se aumenta la presión del sistema.

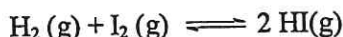
13.- El nitrógeno y el hidrógeno reaccionan según la siguiente ecuación química:



Indique, razonadamente, qué ocurrirá cuando una vez alcanzado el equilibrio:

- Se añade N₂
- Se disminuye la temperatura
- Se aumenta el volumen del reactor, manteniendo constante la temperatura.

14.- En un recipiente de 10 L se hacen reaccionar, a 450°C, 0'75 moles de H₂ y 0'75 moles de I₂, según la ecuación:



Sabiendo que a esa temperatura K_c = 50, calcule en el equilibrio:

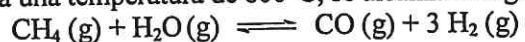
- El número de moles de H₂, I₂ y de HI.
 - La presión total en el recipiente y el valor de K_p.
- Dato: R = 0'082 atm.L.K⁻¹.mol⁻¹.

15.- Sea el sistema en equilibrio: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

Indique, razonadamente, si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- La presión total del reactor será igual a la presión parcial del CO₂.
- K_p es igual a la presión parcial del CO₂.
- K_p y K_c son iguales.

16.- En un recipiente de 1 L y a una temperatura de 800°C, se alcanza el siguiente equilibrio:



Calcule:

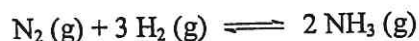
- Los datos que faltan en la tabla.

	[CH ₄]	[H ₂ O]	[CO]	[H ₂]
Moles iniciales	2'00	0'50		0'73
Variación en el n° de moles al alcanzar el equilibrio		-0'40		
N° de moles en el equilibrio			0'40	

- La constante de equilibrio K_p.

Dato: R = 0'082 atm.L.K⁻¹.mol⁻¹.

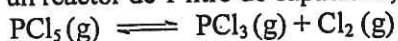
17.- En un matraz vacío se introducen igual número de moles de H_2 y N_2 que reaccionan según la ecuación:



Justifique si, una vez alcanzado el equilibrio, las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- Hay doble número de moles de amoníaco de los que había inicialmente de N_2 .
- La presión parcial de nitrógeno será mayor que la presión parcial de hidrógeno.
- La presión total será igual a la presión de amoníaco elevada al cuadrado.

18.- Al calentar $PCl_5(g)$ a $250^\circ C$, en un reactor de 1 litro de capacidad, se descompone según:



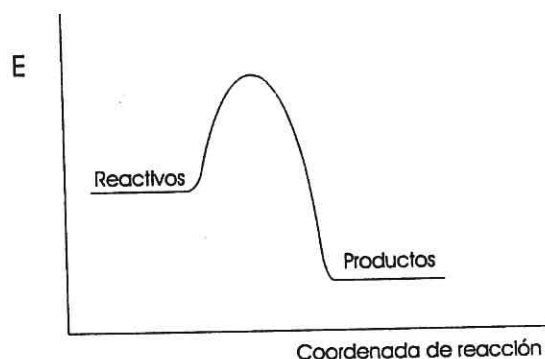
Si una vez alcanzado el equilibrio, el grado de disociación es 0'8 y la presión total es 1 atm, calcule:

- El número de moles de PCl_5 iniciales.
- La constante K_p a esa temperatura.

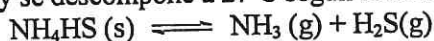
Dato: $R = 0'082 \text{ atm.L.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

19.- En la figura se muestra el diagrama de energía para una hipotética reacción química. Razone si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

- La reacción directa es exotérmica.
- La energía de activación de la reacción directa es mayor que la energía de activación de la reacción inversa.
- La energía de la reacción química es igual a la diferencia entre las energías de activación de la reacción inversa y directa.



20.- Una muestra de 6'53 g de NH_4HS se introduce en un recipiente de 4 L de capacidad, en el que previamente se ha hecho el vacío, y se descompone a $27^\circ C$ según la ecuación:

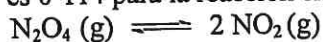


Una vez establecido el equilibrio la presión total en el interior del recipiente es 0'75 atm. Calcule:

- Las constantes de equilibrio K_c y K_p .
- El porcentaje de hidrógenosulfuro de amonio que se ha descompuesto.

Datos: $R = 0'082 \text{ atm.L.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Masas atómicas: $H = 1$, $N = 14$; $S = 32$.

21.- A $25^\circ C$ el valor de la constante K_p es 0'114 para la reacción en equilibrio:



En un recipiente de un litro de capacidad se introducen 0'05 moles de N_2O_4 a $25^\circ C$. Calcule, una vez alcanzado el equilibrio:

- El grado de disociación del N_2O_4 .
- Las presiones parciales de N_2O_4 y de NO_2 .

Dato: $R = 0'082 \text{ atm.L.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

22.- Para la reacción: $CO_2(g) + C(s) \rightleftharpoons 2 CO(g)$

$K_p = 10$, a la temperatura de $815^\circ C$. Calcule, en el equilibrio:

- Las presiones parciales de CO_2 y CO a esa temperatura, cuando la presión total en el reactor es de 2 atm.

b) El número de moles de CO_2 y de CO , si el volumen del reactor es de 3 litros.

Dato: $R = 0'082 \text{ atm.L.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

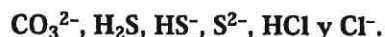
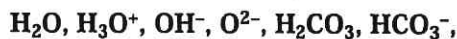
UNIDAD

9

**REACCIONES
ÁCIDO-BASE**

Solución a las cuestiones y problemas de final de unidad

- 1. De las siguientes especies químicas, indicar cuáles pueden actuar solo como ácidos, cuáles solo como bases y cuáles como ácidos o bases, según la teoría de Brönsted-Lowry:

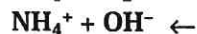
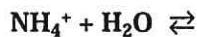


Según la teoría de Brönsted y Lowry (apdo. 9.2 del libro de texto), pueden actuar solo como ácidos las especies químicas que pueden ceder un protón, pero no pueden aceptarlo: H_3O^+ , H_2CO_3 , H_2S y HCl .

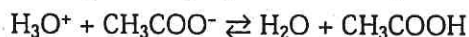
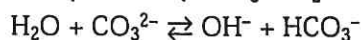
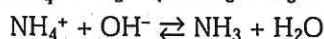
Pueden actuar solo como bases las especies que pueden aceptar un protón, pero no pueden cederlo: O^{2-} , CO_3^{2-} , S^{2-} y Cl^- .

Por último, pueden actuar como ácidos o como bases las especies que, o bien pueden ceder un protón, o bien aceptarlo: H_2O , OH^- , HCO_3^- y HS^- .

- 2. Completar las siguientes reacciones entre pares ácido-base conjugados de Brönsted-Lowry:

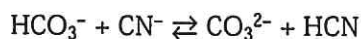


Las reacciones completas son:



- 3. Si a 50 cm^3 de una disolución acuosa $0,20 \text{ M}$ de cianuro sódico se le añaden otros 50 cm^3 de una disolución de bicarbonato sódico, también $0,20 \text{ M}$, ¿puede el ion bicarbonato reaccionar con el ion cianuro y formar ácido cianhídrico? A partir de los datos de la tabla 1, calcular la constante de equilibrio de esta reacción y la concentración de HCN en la disolución resultante.

Sí, puede reaccionar según la ecuación:

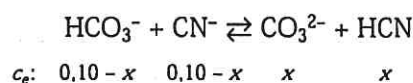


$$\text{Siendo: } K = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] [\text{HCN}]}{[\text{HCO}_3^-] [\text{CN}^-]}$$

Teniendo en cuenta las constantes de acidez de los ácidos HCO_3^- y HCN , se deduce fácilmente que:

$$K = \frac{K_a(\text{HCN})}{K_a(\text{HCO}_3^-)} = \frac{5,6 \cdot 10^{-11}}{4,9 \cdot 10^{-10}} = 0,114.$$

Como NaCN y NaHCO₃ están totalmente disociados, al diluir al doble:
 [CN⁻] = [HCO₃⁻] = 0,10 M. Podemos escribir:



Sustituyendo en la expresión de K :

$$0,114 = \frac{x^2}{(0,10 - x)^2}; \text{ de donde resulta: } x = [\text{HCN}] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M.}$$

- 4. Calcular las concentraciones de los iones H₃O⁺ y OH⁻ y el pH de las siguientes disoluciones acuosas:

a) NaOH 0,1 M; b) HCl 1,0 M; c) HCl 10 M.

Tanto el NaOH como el HCl están totalmente disociados, con lo que tendremos:

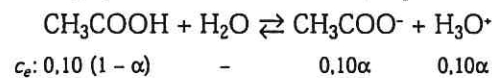
a) [OH⁻] = 0,1 M; pOH = 1; pH = 13; [H₃O⁺] = 10⁻¹³ M.

b) [H₃O⁺] = 1 M; pH = 0; pOH = 14; [OH⁻] = 10⁻¹⁴ M.

c) [H₃O⁺] = 10 M; pH = -1; pOH = 15; [OH⁻] = 10⁻¹⁵ M.

- 5. Calcular el pH y el grado de disociación de una disolución acuosa 0,10 M de ácido acético. Dato: $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Se hacen las dos aproximaciones usuales (véase ejercicio resuelto 5 del libro de texto), que haremos en todos los problemas de este tipo:



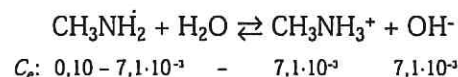
$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{(0,10\alpha)^2}{0,10(1 - \alpha)} \approx \frac{(0,10\alpha)^2}{0,10}$$

α = 0,013; [H₃O⁺] = 0,10α = 1,3 · 10⁻³ M; pH = 2,9.

- 6. Una disolución acuosa 0,10 M de metilamina, CH₃NH₂, tiene un pH = 11,85. A partir de este dato, calcular la constante de basicidad de la metilamina y su grado de disociación.

Si pH = 11,85, pOH = 14,00 - 11,85 = 2,15; [OH⁻] = 7,1 · 10⁻³ M. En el equilibrio de disociación:



$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} = \frac{(7,1 \cdot 10^{-3})^2}{0,10 - 7,1 \cdot 10^{-3}} = 5,4 \cdot 10^{-4}$$

$$\alpha = \frac{7,1 \cdot 10^{-3}}{0,10} = 7,1 \cdot 10^{-2}$$

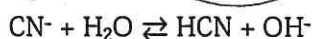
7. Calcular el pH de una disolución acuosa 0,50 M de cianuro sódico, NaCN.

Dato: $pK_a(\text{HCN}) = 9,31$.

Si $pK_a(\text{HCN}) = 9,31$, $K_a(\text{HCN}) = 4,90 \cdot 10^{-10}$. Como CN^- es la base conjugada del ácido HCN:

$$K_b(\text{CN}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{HCN})} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{4,90 \cdot 10^{-10}} = 2,04 \cdot 10^{-5}.$$

En el equilibrio de hidrólisis:



c_e : 0,50 - x - x x

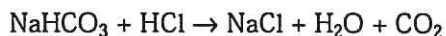
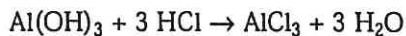
$$K_h = K_b = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]};$$

$$2,04 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,50 - x} \approx \frac{x^2}{0,50}$$

$$x = [\text{OH}^-] = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}; \text{ pOH} = 2,5 \text{ y } \text{pH} = 11,5.$$

8. Un medicamento utilizado como antiácido tiene 0,40 g de hidróxido de aluminio por comprimido. ¿Qué es más eficaz, un comprimido de dicho medicamento o 1,00 g de bicarbonato sódico?

Reacciones de neutralización:



$$0,40 \text{ g de } \text{Al}(\text{OH})_3 = \frac{0,40 \text{ g}}{78,0 \text{ g/mol}} = 5,13 \cdot 10^{-3} \text{ mol},$$

que neutralizan a $3 \times 5,13 \cdot 10^{-3} = 0,015 \text{ mol}$ de HCl.

$$1,00 \text{ g de } \text{NaHCO}_3 = \frac{1,00 \text{ g}}{84,0 \text{ g/mol}} = 1,19 \cdot 10^{-3} \text{ mol},$$

que neutralizan a 0,012 mol de HCl. Por lo tanto, el comprimido de $\text{Al}(\text{OH})_3$ es más eficaz.

9. Para neutralizar 25,0 cm³ de una disolución acuosa de ácido sulfúrico, se han gastado 37,5 cm³ de disolución 0,50 M de NaOH. Calcular la normalidad de la disolución de H₂SO₄.

Número de *eq* (ácido) = Número de *eq* (base).

$$25,0 \text{ mL} \times N = 37,5 \text{ mL} \times 0,50 \text{ eq/L}; \text{ de donde: } N = 0,75.$$

10. Se prepara una disolución tomando 10 mL de amoníaco comercial (de 25% de riqueza y 0,90 g/mL de densidad) y diluyendo con agua hasta 100 mL.

a) Calcular el pH de esta disolución.

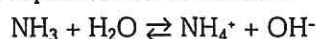
b) Se hacen reaccionar 10 mL de dicha disolución con 15 mL de una disolución de HCl 0,88 M. ¿Cómo será la disolución final resultante: ácida, básica o neutra?

Los 10 mL de amoníaco comercial son:

$$10 \text{ mL} \times 0,90 \text{ g/mL} \times 25 \text{ g NH}_3/100 \text{ g} = 2,25 \text{ g de NH}_3 = \frac{2,25 \text{ g}}{17,0 \text{ g/mol}} = 0,13 \text{ mol de NH}_3.$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{0,13 \text{ mol}}{0,100 \text{ L}} = 1,3 \text{ M.}$$

a) Equilibrio de disociación:



$$c_e: 1,3 - x \quad - \quad x \quad x$$

Sustituyendo en la expresión de K_b :

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}; 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{1,3 - x} \approx \frac{x^2}{1,3}$$

$$x = [\text{OH}^-] = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}; \text{pOH} = 2,3, \text{ y pH} = 11,7.$$

b) Neutralización: $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$

$$n(\text{NH}_3) = 0,010 \text{ L} \times 1,3 \text{ mol/L} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

$$n(\text{HCl}) = 0,0154 \text{ L} \times 0,88 \text{ mol/L} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

Como se neutralizan exactamente, queda una disolución de NH_4Cl (sal de ácido fuerte y base débil), que será ácida.

11. De las siguientes especies químicas: HBr, CsOH, NH_3 , HSO_4^- y CO_3^{2-} , indicar cuáles son ácidos y cuáles son bases, según las teorías de Arrhenius y de Brönsted-Lowry.

Según Arrhenius:

Ácidos: HBr

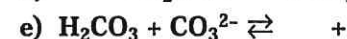
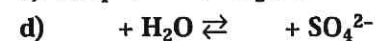
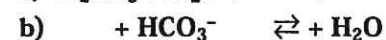
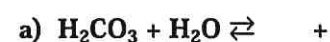
Bases: CsOH

Según Brönsted:

Ácidos: HBr, HSO_4^-

Bases: OH^- , CsOH, NH_3 , HSO_4^- , CO_3^{2-}

12. Completar los siguientes equilibrios entre pares de ácidos y bases conjugadas de Brönsted-Lowry, de tal forma que el primer compuesto, en cada lado de la ecuación, actúe como un ácido.



Las ecuaciones completas son:

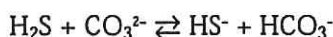
- a) $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$
- b) $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- c) $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$
- d) $\text{H}_2\text{O} + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$
- e) $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
- f) $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{HCO}_3^-$

13. El ácido cianhídrico, HCN, es un ácido más débil que el ácido acético, CH_3COOH . De los iones cianuro, CN^- , y acetato, CH_3COO^- , ¿cuál será más fuerte como base?

El ion cianuro, por ser la base conjugada del ácido HCN, más débil que el CH_3COOH .

14. Escribir según la teoría de Brønsted-Lowry, la reacción ácido-base, entre el sulfuro de hidrógeno y el ion carbonato. Teniendo en cuenta la fuerza relativa de los ácidos, predecir en qué sentido estará desplazado el equilibrio. A partir de los valores de K_a , calcular la constante de equilibrio de la reacción.

La reacción ácido-base es:



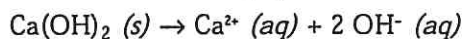
Como el ácido H_2S ($K_a = 9,1 \cdot 10^{-8}$) es más fuerte que el ácido HCO_3^- ($K_a = 5,6 \cdot 10^{-11}$), la reacción estará desplazada hacia la derecha.

La constante de equilibrio de la reacción anterior se calcula directamente de las expresiones de las constantes de acidez de los ácidos H_2S y HCO_3^- :

$$K = \frac{[\text{HS}^-][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{S}][\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_a(\text{H}_2\text{S})}{K_a(\text{HCO}_3^-)} = \frac{9,1 \cdot 10^{-8}}{5,6 \cdot 10^{-11}} = 1,6 \cdot 10^3$$

15. La solubilidad, a 25 °C, del hidróxido cálcico es de 0,216 g en 100 cm³ de agua. Suponiendo que el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disuelto esté completamente disociado, calcular el pH de la disolución saturada de hidróxido cálcico.

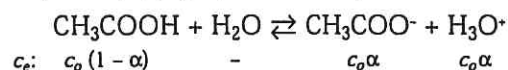
Los 0,216 g son: $\frac{0,216 \text{ g}}{74,1 \text{ g/mol}} = 2,92 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. En disolución:



$$[\text{OH}^-] = \frac{2 \times 2,92 \cdot 10^{-3}}{0,100 \text{ L}} = 5,84 \cdot 10^{-2} \text{ M}; \text{pOH} = 1,2, \text{ y } \text{pH} = 12,8.$$

16. El pH de una disolución acuosa de ácido acético es 2,9. Calcular la molaridad y el grado de disociación del ácido acético en dicha disolución. *Dato:* $\text{p}K_a = 4,74$.

Si $\text{pH} = 2,9$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,9} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ M}$



Como $pK_a = 4,74$, $K_a = 10^{-4,74} = 1,82 \cdot 10^{-5}$.

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]};$$

$$1,82 \cdot 10^{-5} = \frac{(c_o \alpha)^2}{c_o(1-\alpha)} = \frac{(c_o \alpha)^2}{c_o} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_o} = \frac{(1,26 \cdot 10^{-3})^2}{c_o}; \text{ de donde:}$$

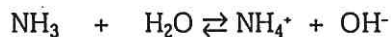
$$c_o = [\text{CH}_3\text{COOH}] = 8,8 \cdot 10^{-2} \text{ M.}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_o \alpha = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ M;}$$

$$\alpha = \frac{1,26 \cdot 10^{-3}}{8,8 \cdot 10^{-2}} = 0,014.$$

- 17. Una disolución acuosa de amoníaco 0,100 M tiene, a 25 °C, un pH = 11,12. Calcular la constante de acidez del ion amonio a dicha temperatura.

Si pH = 11,12, será pOH = 2,88; $[\text{OH}^-] = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.



$$c_e: (0,100 - 1,32 \cdot 10^{-3}) \quad - \quad 1,32 \cdot 10^{-3} \quad 1,32 \cdot 10^{-3}$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(1,32 \cdot 10^{-3})^2}{0,100 - 1,32 \cdot 10^{-3}} = 1,76 \cdot 10^{-5}.$$

Como el ion NH_4^+ es el ácido conjugado de la base NH_3 , será:

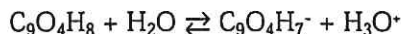
$$K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3)} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,68 \cdot 10^{-10}.$$

18. La aspirina (ácido acetilsalicílico, $\text{C}_9\text{O}_4\text{H}_8$) es un ácido monoprótico débil ($K_a = 2,64 \cdot 10^{-5}$). Calcular el pH de una disolución preparada, disolviendo una tableta de aspirina de 500 mg en 100 mL de agua.

$$\text{Los 500 mg de aspirina son: } \frac{500 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{180,15 \text{ g/mol}} = 2,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$[\text{C}_9\text{O}_4\text{H}_8] = \frac{2,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,100 \text{ L}} = 2,78 \cdot 10^{-2} \text{ M.}$$

Equilibrio de disociación:



$$c_e: 2,78 \cdot 10^{-2} - x \quad - \quad x \quad x$$

$$K_a = \frac{[\text{C}_9\text{O}_4\text{H}_7^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_9\text{O}_4\text{H}_8]}; 2,64 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{2,78 \cdot 10^{-2} - x} \approx \frac{x^2}{2,78 \cdot 10^{-2}};$$

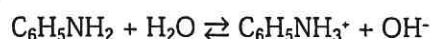
$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 8,57 \cdot 10^{-4} \text{ M; pH} = 3,1.$$

19. La anilina, $C_6H_5NH_2$, es una amina muy utilizada en la industria de colorantes. Es una base débil ($K_b = 3,8 \cdot 10^{-10}$) poco soluble en agua (3,9 g en 100 mL de disolución, a 25 °C). Calcular el pH de una disolución saturada a 25 °C.

Los 3,9 g de anilina son: $\frac{3,9 \text{ g}}{93,1 \text{ g/mol}} = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

$$[C_6H_5NH_2] = \frac{4,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{0,100 \text{ L}} = 0,42 \text{ M}$$

Equilibrio de disociación:



$$c_e: \quad 0,42 - x \quad - \quad x \quad x$$

$$K_b = \frac{[C_6H_5NH_3^+][OH^-]}{[C_6H_5NH_2]}$$

$$3,8 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{0,42 - x} \approx \frac{x^2}{0,42}; \quad x = [OH^-] = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}; \quad pOH = 4,9, \text{ y } pH = 9,1.$$

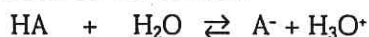
- 20. Se dispone de 1 L de una disolución de ácido monoprótico débil 0,20 M. El grado de disociación es del 22%. Calcular:

a) K_a .

b) El pH de la disolución.

c) El grado de disociación del ácido tras añadirle 0,8 g de HNO_3 puro.

Equilibrio de disociación:



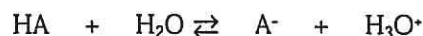
$$c_e: \quad 0,20(1 - \alpha) \quad - \quad 0,20\alpha \quad 0,20\alpha$$

$$a) \quad K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = \frac{(0,20\alpha)^2}{0,20(1 - \alpha)} = \frac{(0,20 \times 0,22)^2}{0,20(1 - 0,22)} = 1,2 \cdot 10^{-2}$$

$$b) \quad [H_3O^+] = 0,20\alpha = 0,20 \times 0,22 = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}; \quad pH = 1,4.$$

$$c) \quad n(HNO_3) = \frac{0,8 \text{ g}}{63,0 \text{ g/mol}} = 0,013 \text{ mol}$$

Como está totalmente disociado, la concentración de H_3O^+ producida por el HNO_3 será: 0,013 mol/L. El nuevo equilibrio de disociación será:



$$c_e: \quad 0,20(1 - \alpha') \quad - \quad 0,20\alpha' \quad 0,20\alpha' + 0,013$$

$$1,2 \cdot 10^{-2} = \frac{0,20\alpha' (0,20\alpha' + 0,013)}{0,20(1 - \alpha')}$$

de donde se obtiene la ecuación de segundo grado:

$$4,0 \cdot 10^{-2} \alpha'^2 + 5,0 \cdot 10^{-3} \alpha' - 2,4 \cdot 10^{-3} = 0$$

cuya solución, con sentido físico, es: $\alpha' = 0,19$.

Como es lógico, al añadir HNO₃ ha disminuido el grado de disociación de HA por el efecto del ion común H₃O⁺.

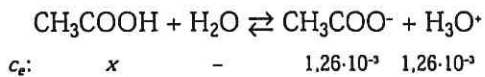
- 21. Se diluyen en agua 10,0 mL de un vinagre comercial hasta obtener 100 mL de disolución, cuyo pH resulta ser de 2,9. Calcular:

- a) La concentración de iones acetato en dicha disolución.
b) La concentración de ácido acético en el vinagre comercial.

Dato: $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Si pH = 2,9; $[H_3O^+] = 1,26 \cdot 10^{-3}$ M

Equilibrio de disociación:



a) $[CH_3COO^-] = 1,26 \cdot 10^{-3}$ M.

b) $K_a = \frac{(1,26 \cdot 10^{-3})^2}{x} = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $x = 0,088$ M.

La concentración total de CH₃COOH, disociado y sin disociar, será: $1,26 \cdot 10^{-3} + 0,088 = 0,089$ M. En los 100 mL de disolución hay: $0,089 \text{ mol/L} \times 0,100 \text{ L} = 8,9 \cdot 10^{-3}$ mol, que estaban contenidos en los 10,0 mL de vinagre; luego, la concentración de CH₃COOH en el vinagre original es:

$$\frac{8,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,010 \text{ L}} = 0,89 \text{ M.}$$

22. Estimar el pH de una disolución acuosa que permanece incolora cuando se le añaden unas gotas de fenolftaleína, pero que se vuelve azul al añadirle unas gotas de tornasol.

Como para que el tornasol sea azul pH ≥ 8 y la fenolftaleína sea incolora pH ≤ 8, el intervalo de viraje del tornasol es 6-8, y el de la fenolftaleína es 8-9,5; será: pH ≈ 8.

23. Una disolución acuosa de HCl $3,0 \cdot 10^{-8}$ M tendrá un pH igual a:

- a) 8,0; b) 7,5; c) 7,0; d) 6,9; e) 3,0.

Como el ácido HCl está extremadamente diluido, hay que tener en cuenta los iones H₃O⁺ producidos en la autoionización del agua. En agua pura, sería: $[H_3O^+] = 1 \cdot 10^{-7}$ M.

Al añadirle HCl, la $[H_3O^+]$ será ligeramente mayor de $1 \cdot 10^{-7}$ M, por lo que el pH será ligeramente menor de 7. La única contestación correcta es la d).

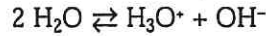
24. Un industrial necesita preparar 1 000 m³ de una disolución acuosa de pH = 3. Para ello, se plantea las dos alternativas siguientes:

- a) Tomar 36,5 kg (1 000 moles) de HCl y disolverlos en los 1 000 m³.
b) Tomar 0,4 mg ($1 \cdot 10^{-5}$ moles) de NaOH y disolverlos en los 1 000 m³, con lo que $[NaOH] = 1 \cdot 10^{-11}$ M, y sería: pOH = 11 y pH = 3.

Como el segundo camino es mucho más barato, se decidió por él.

Explicar si eligió la opción adecuada.

Se equivocó. El segundo procedimiento conduce a un $\text{pH} \approx 7$. En el cálculo del enunciado no se han tenido en cuenta los iones OH^- procedentes de la auto-ionización del agua:



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x; [\text{OH}^-] = x + 1 \cdot 10^{-14}$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]; 1 \cdot 10^{-14} = x(x + 1 \cdot 10^{-14})$$

con lo que $x \approx 1 \cdot 10^{-7}$; y $\text{pH} \approx 7$.

25. Teniendo en cuenta los valores de K_a , calcular el pH de una disolución acuosa 0,10 M de acetato sódico.

Como el anión CH_3COO^- es la base conjugada del ácido CH_3COOH , será:

$$K_b = K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

Hidrólisis:



$$c_e: \quad 0,10 - x \qquad - \qquad x \qquad x$$

$$K_b = K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}; 5,6 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{0,10 - x} \approx \frac{x^2}{0,10}$$

$$x = [\text{OH}^-] = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ M};$$

$$\text{pOH} = 5,1 \text{ y } \text{pH} = 8,9.$$

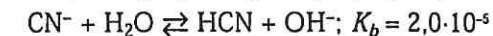
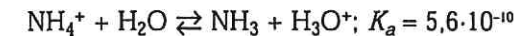
26. Teniendo en cuenta los valores de K_a , predecir si una disolución acuosa de cianuro amónico, NH_4CN , será ácida, básica o neutra.

La constante de acidez de NH_4^+ es $5,6 \cdot 10^{-10}$. La constante de basicidad del ion CN^- , base conjugada del ácido HCN , será:

$$K_b(\text{CN}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{HCN})} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{4,9 \cdot 10^{-10}}$$

$$K_b = 2,0 \cdot 10^{-5}.$$

Las reacciones de hidrólisis que tienen lugar en la disolución acuosa de NH_4CN son:



Como la constante de equilibrio de la segunda es mucho mayor que la de la primera, tendrá lugar en mayor proporción, y la disolución será básica.

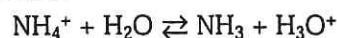
27. Teniendo en cuenta los valores de K_a :

a) Calcular las concentraciones de los iones Cl^- , NH_4^+ , H_3O^+ , OH^- y el pH de una disolución acuosa 0,10 M de cloruro amónico.

b) ¿Cuál sería el pH si, en lugar de NH_4Cl , fuese nitrato amónico?

a) El NH_4Cl se disocia totalmente; luego, $[\text{NH}_4^+] = 0,10 \text{ M}$.

Hidrólisis:



$$c_e: \begin{array}{cccc} 0,10 - x & - & x & x \\ K_h = K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{[\text{NH}_3][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+]} ; \end{array}$$

$$5,6 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{0,10 - x} \approx \frac{x^2}{0,10} ; x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ M}.$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{7,5 \cdot 10^{-6}} = 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ M}.$$

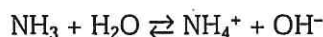
$$[\text{Cl}^-] = 0,10 \text{ M}; [\text{NH}_4^+] = 0,10 - x = 0,10 \text{ M}; \text{pH} = 5,1.$$

b) El mismo, puesto que se debe a la hidrólisis del ion NH_4^+ . Los aniones Cl^- o NO_3^- no intervienen.

28. Cuando a una disolución de amoníaco se le añade cloruro amónico:

- Aumenta el grado de disociación del amoníaco.**
- El grado de disociación del amoníaco no varía.**
- El pH de la disolución primitiva de amoníaco disminuye.**
- Aumenta el pH de la disolución primitiva de amoníaco.**

Se forma una disolución reguladora:



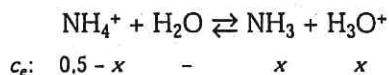
Al añadir NH_4Cl , se disocia totalmente en Cl^- y NH_4^+ , con lo que aumenta $[\text{NH}_4^+]$ y el equilibrio anterior se desplaza hacia la izquierda, disminuyendo el grado de disociación del NH_3 . Son falsas las respuestas a) y b). Asimismo, disminuye $[\text{OH}^-]$, con lo que aumentará $[\text{H}_3\text{O}^+]$, disminuyendo el pH. La respuesta c) es correcta, y la d), falsa.

29. Al añadir unas gotas de un indicador ácido-base a una disolución acuosa desconocida, se observa un color verde. Dicho indicador vira de amarillo a azul en un intervalo de pH de 4,0-5,5. Razonar, tomando los datos necesarios de la tabla 1, cuál de las siguientes disoluciones, todas de concentración 0,5 M, puede ser la disolución desconocida:

- Ácido nítrico.**
- Acetato sódico.**
- Hidróxido potásico.**
- Cloruro amónico.**

El pH de las disoluciones dadas es:

- $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HNO}_3] = 0,5 \text{ M}; \text{pH} = 0,3$.
- Al ser el CH_3COONa una sal de ácido débil y base fuerte, será: $\text{pH} > 7$.
- $[\text{OH}^-] = [\text{KOH}] = 0,5 \text{ M}; \text{pOH} = 0,3$, y $\text{pH} = 13,7$.
- Esta es la única que puede ser. La reacción de hidrólisis es:



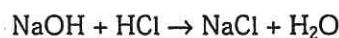
$$K_h = K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$5,6 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{0,5 - x} \approx \frac{x^2}{0,5}; x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

Será pH = 4,8, lo cual está comprendido en el intervalo de viraje del indicador; de ahí su color verde (mezcla de amarillo y azul).

- 30. A 80,0 mL de una disolución acuosa 0,10 M de NaOH se le añaden 20,0 mL de otra disolución acuosa 0,50 M de HCl. Calcular el pH de la disolución resultante.

La reacción de neutralización es:



Como tanto el NaOH como el HCl están totalmente disociados, será:

$$n(\text{OH}^-) = 80,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} \times 0,10 \text{ mol/L} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol};$$

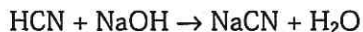
$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = 20,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} \times 0,50 \text{ mol/L} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol};$$

$$n(\text{H}_3\text{O}^+, \text{ en exceso}) = 1,0 \cdot 10^{-2} - 8,0 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

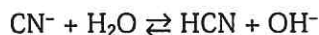
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{(80,0 + 20,0) \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}; \text{ pH} = 1,7.$$

31. Se desea valorar una disolución de ácido cianhídrico, que debe ser aproximadamente 0,2 M, con una disolución acuosa 0,200 N de NaOH. Calcular el pH del punto de equivalencia. ¿Qué indicador convendría utilizar? *Dato:* $K_a(\text{HCN}) = 4,9 \cdot 10^{-10}$.

El volumen de ácido cianhídrico, HCN, 0,2 M se neutraliza con un volumen igual de NaOH 0,200 N:



En el punto de equivalencia tendremos una disolución 0,1 M de NaCN (al ser el volumen el doble del inicial), totalmente disociado en Na^+ y CN^- . Los iones Na^+ son inertes y no reaccionan con el agua. En cambio, los iones CN^- experimentan la reacción de hidrólisis:



$c_e:$ 0,1 - x x x

$$K_h = K_b(\text{CN}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{HCN})} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{4,9 \cdot 10^{-10}}$$

$$K_h = 2,0 \cdot 10^{-5}; 2,0 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,1 - x} \approx \frac{x^2}{0,1}; x = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ M};$$

$$\text{pOH} = 2,8, \text{ y } \text{pH} = 11,2.$$

Puede utilizarse fenolftaleína, pero sería mejor amarillo de alizarina.

32. Se disuelven 10,0 g de sosa cáustica comercial en agua en un matraz aforado, hasta completar su volumen de 1 000 cm³. De esta disolución se toman con una pipeta 25,0 mL, que se valoran con disolución de HCl 0,100 N, gastando 50,0 mL de esta última para su neutralización. Calcular la riqueza en NaOH de la sosa cáustica comercial.

n.º eq (ácido) = n.º eq (base);

$$50,0 \text{ mL} \times 0,100 \text{ eq/L} = 25,0 \text{ mL} \times N$$

$$N = 0,200 \text{ eq/L} = 0,200 \text{ mol/L.}$$

La masa de NaOH contenida en el matraz aforado de 1 000 cm³ = 1,000 L será:

$$0,200 \text{ mol/L} \times 1,000 \text{ L} \times 40,0 \text{ g/mol} = 8,00 \text{ g}$$

La riqueza de la sosa cáustica comercial será:

$$\frac{8,00 \text{ g}}{10,0 \text{ g}} \times 100 = 80\%.$$

33. Se tienen tres vasos que contienen cada uno 100 mL de tres disoluciones distintas:

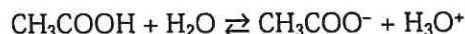
1ª La primera es de ácido acético 0,50 M.

2ª A la segunda se le han agregado, además, 2,0 g de acetato sódico.

3ª A la tercera, 16 g de acetato sódico.

¿En cuál es mayor el pH y en cuál será menor?

El equilibrio de disociación es:

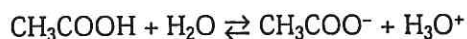


Al añadir acetato sódico, se disocia totalmente, con lo que aumenta [CH₃COO⁻] y el equilibrio de disociación se desplaza hacia la izquierda, disminuyendo [H₃O⁺] y aumentando el pH.

Al añadir 16 g de NaCH₃COO, en lugar de 2,0 g, aumentará mucho más [CH₃COO⁻], disminuirá mucho más [H₃O⁺] y aumentará mucho más el pH. Por lo tanto, el pH será mayor en la 3ª disolución, y menor, en la 1ª de ácido acético.

34. Teniendo en cuenta los valores de K_a, calcular el pH de las tres disoluciones del problema anterior.

Primera disolución:



$$c_i: \quad 0,50 - x \quad - \quad x \quad x$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,50 - x} \approx \frac{x^2}{0,50}; \quad x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}; \quad \text{pH} = 2,52.$$

Segunda disolución: Los 2 g de CH₃COONa añadidos son:

$$\frac{2 \text{ g}}{82 \text{ g/mol}} = 0,024 \text{ mol};$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{0,024 \text{ mol}}{0,100 \text{ L}} = 0,24 \text{ M};$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} \approx \frac{0,024 [\text{H}_3\text{O}^+]}{0,50};$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}; \text{pH} = 4,43.$$

Tercera disolución:

$$\frac{16 \text{ g}}{82 \text{ g/mol}} = 0,195 \text{ mol};$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{0,195 \text{ mol}}{0,100 \text{ L}} = 1,95 \text{ M};$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} \approx \frac{1,95 [\text{H}_3\text{O}^+]}{0,50};$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,6 \cdot 10^{-6} \text{ M}; \text{pH} = 5,34.$$

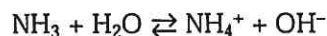
35. Se prepara una disolución reguladora, agregando 0,50 mol de cloruro amónico a un litro de disolución 0,50 M de amoníaco. Calcular el pH de esta disolución y la variación que experimenta dicho pH cuando se añaden:

a) 0,05 mol de HCl.

b) 0,05 mol de NaOH.

Dato: $K_b(\text{NH}_3) = 1,80 \cdot 10^{-5}$.

En la disolución reguladora, las concentraciones del ion NH_4^+ (procedente de la disociación total del NH_4Cl) y del NH_3 son prácticamente igual a las iniciales, con lo que tendremos el siguiente equilibrio:



$$c_i: 0,50 \quad - \quad 0,50 \quad x$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{0,50x}{0,50}; x = [\text{OH}^-] = 1,80 \cdot 10^{-5} \text{ M}; \text{pOH} = 4,745, \text{ y } \text{pH} = 9,255.$$

a) Al añadir 0,05 mol de HCl, se combinan con 0,05 mol de NH_3 para dar 0,05 mol de NH_4Cl , con lo que ahora será:

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{0,55x}{0,45};$$

$$x = [\text{OH}^-] = 1,47 \cdot 10^{-5} \text{ M};$$

$$\text{pOH} = 4,832; \text{pH} = 9,168; \Delta\text{pH} = -0,087.$$

b) Al añadir 0,05 mol de NaOH, los OH^- se combinan con NH_4^+ para dar 0,05 mol de NH_3 . En el nuevo equilibrio:

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{0,45x}{0,55};$$

$$x = [\text{OH}^-] = 2,20 \cdot 10^{-5} \text{ M};$$

$$\text{pOH} = 4,658; \text{pH} = 9,342; \Delta\text{pH} = +0,087.$$

Se comprueba que el pH se mantiene prácticamente constante.

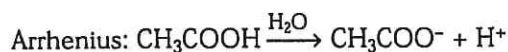
— 36. Escribir las reacciones de disociación de las siguientes especies químicas según los modelos de Arrhenius y de Brønsted-Lowry:

a) **Ácido acético, CH₃COOH.**

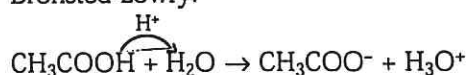
b) **Amoníaco, NH₃.**

c) **Hidróxido sódico, NaOH.**

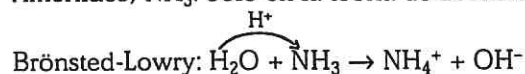
a) *Acido acético, CH₃COOH.* Es un ácido en las dos teorías.



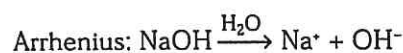
Brønsted-Lowry:



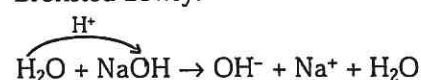
b) *Amoníaco, NH₃.* Solo en la teoría de Brønsted-Lowry es una base:



c) *Hidróxido sódico, NaOH.* Es una base en ambas teorías:



Brønsted-Lowry:



El grupo OH⁻ del hidróxido de sodio es el que actúa como base, aceptando un protón de la molécula de agua.

— 37. **Calcular:**

a) **¿Cuál es el pH de 50 mL de una disolución 0,1 M de NaOH?**

b) **¿Cuál será el pH de la disolución que resulta al añadir agua a la anterior hasta que el volumen resultante sea diez veces mayor?**

c) **¿Cuál es el pH de 100 mL de una disolución 0,01 M de HCl?**

a) El hidróxido sódico, NaOH, es un electrólito fuerte, que, en disolución acuosa, está totalmente disociado; tendremos: [OH⁻] = [NaOH] = 0,1 M, luego:

$$\text{pOH} = 1 \text{ y } \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1 = 13.$$

b) Añadiendo agua diluimos la disolución al aumentar el volumen. Como el volumen es ahora diez veces mayor, la concentración disminuirá diez veces; esto es:

$$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = 0,1/10 = 0,01 \text{ M; } \text{pOH} = 2 \\ \text{y } \text{pH} = 12.$$

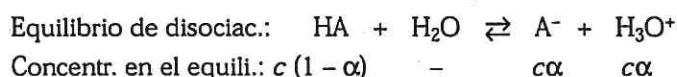
c) El ácido clorhídrico, HCl, es un ácido muy fuerte, que, en disolución acuosa, está totalmente disociado, luego:

$$[\text{H}^+] = [\text{HCl}] = 0,01 \text{ M y } \text{pH} = 2.$$

- 38. Se tiene una disolución de un ácido cuya constante es $2,0 \cdot 10^{-3}$, y su grado de disociación, 0,15. Calcular:

- a) La concentración de la disolución del ácido.
 b) El pH de otra disolución del mismo ácido cuya concentración es $1,0 \cdot 10^{-3}$ M.

Suponiendo que es un ácido monoprótico (el enunciado no dice nada y es necesario saber el número de protones que puede ceder), que representaremos por HA, siendo c la concentración del ácido, tendremos:



- a) Sustituyendo en la constante de acidez:

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}; 2,0 \cdot 10^{-3} = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1 - \alpha)};$$

de donde se obtiene: $c = 0,075$ M.

- b) Para calcular el pH es necesario calcular primero el valor del nuevo grado de disociación. (Recordemos que α depende de la concentración del ácido; aumenta con la dilución). Sustituyendo de nuevo en K_a , tendremos:

$$2,0 \cdot 10^{-3} = \frac{1,0 \cdot 10^{-3} \alpha \times 1,0 \cdot 10^{-3} \alpha}{1,0 \cdot 10^{-3} (1 - \alpha)};$$

de donde se obtiene la ecuación de segundo grado:

$\alpha^2 + 2,0\alpha - 2,0 = 0$, cuya solución, con sentido físico, es: $\alpha = 0,73$. Con este valor de α , resulta: $[H_3O^+] = c\alpha = 1,0 \cdot 10^{-3} \times 0,73 = 7,3 \cdot 10^{-4}$ M y $pH = 3,1$.

- 39. En un laboratorio se dispone de dos disoluciones de 15 mL, una de HCl, y otra, de ácido acético, ambas con la misma concentración, 0,05 M.

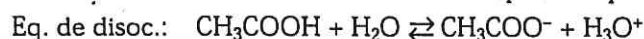
- a) Calcular el pH de cada una de las disoluciones.
 b) Determinar la cantidad de agua que habrá que añadir a la más ácida para que las dos disoluciones tengan el mismo pH.

Dato: K_a (ácido acético) = $1,8 \cdot 10^{-5}$.

- a) En el caso del ácido clorhídrico, HCl, por ser un ácido muy fuerte, se encuentra totalmente disociado, con lo que:

$$[H_3O^+] = [HCl] = 0,05 \text{ M y } pH = 1,3$$

En el caso del ácido acético, CH_3COOH , al ser un ácido débil, se encuentra parcialmente disociado. Llamando x a los moles por litro que se disocian, tendremos:



Concen. inicial: $0,05 \quad - \quad 0 \quad 0$

Concen. en equi.: $0,05 - x \quad - \quad x \quad x$

Sustituyendo en la expresión de K_a :

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]};$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,05 - x} \approx \frac{x^2}{0,05};$$

de donde resulta: $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 9,5 \cdot 10^{-4}$, y $\text{pH} = 3,0$.

- b) Para que la disolución de HCl tenga el mismo pH, esto es, 3,0, y, puesto que el ácido está totalmente dissociado, debe ser: $[\text{HCl}] = 10^{-3}$ mol/L. Hay que pasar de la concentración inicial, 0,05 M, a 0,001 M, esto es:

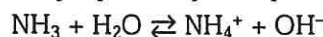
$$\text{hay que diluir la disolución: } \frac{0,05}{0,001} = 50 \text{ veces.}$$

El volumen final tiene que ser: $15 \text{ mL} \times 50 = 750 \text{ mL}$. Suponiendo que los volúmenes son aditivos, habrá que añadir: $750 - 15 = 735 \text{ mL}$ de agua a los 15 mL iniciales de la disolución de HCl.

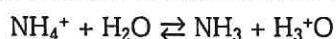
- **40. Dispones de fenolftaleína para saber cuál de entre dos disoluciones es de amoníaco y cuál de cloruro amónico. Explica cómo lo haces, formulando los procesos químicos oportunos.**

La fenolftaleína en un indicador ácido-base que cambia de color desde incoloro a rojo en el intervalo de pH de 8-10.

Añadiendo unas gotas de este indicador, se puede distinguir la disolución de *amoníaco*, que se teñirá de *color rojo*, puesto que su $\text{pH} > 10$, debido a la reacción:

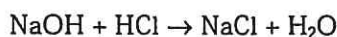


En cambio, la disolución de *cloruro amónico*, NH_4Cl , permanecerá *incolora*, pues su $\text{pH} < 7$, debido a la reacción de hidrólisis del ion NH_4^+ :



- **41. Al mezclar 10,0 mL de una disolución de hidróxido de sodio 0,001 M con 10,0 mL de ácido clorhídrico de concentración desconocida, se obtiene una disolución de pH 10,0. Calcular la concentración de la disolución del ácido.**

La reacción ajustada de neutralización es:



Puesto que ambos reactivos son electrolitos fuertes, si el pH de la disolución final es diferente de 7, es que algún reactivo está en exceso. Al ser $\text{pH} = 10$, el reactivo en exceso será el NaOH, y $\text{pOH} = 14 - 10 = 4$, luego:

$$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = 10^{-4} \text{ mol/L.}$$

En los $10 + 10 = 20 \text{ mL} = 0,020 \text{ L}$ de la disolución final habrá:

$$0,020 \text{ L} \times 10^{-4} \text{ mol/L} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol de NaOH.}$$

En los $10 \text{ mL} = 0,010 \text{ L}$ de la disolución inicial había:

$$0,010 \text{ L} \times 0,001 \text{ mol/L} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol de NaOH}$$

Los moles de NaOH que han reaccionado son:

$1 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-6} = 8 \cdot 10^{-6}$ mol de NaOH, que habrán reaccionado con otros $8 \cdot 10^{-6}$ mol de HCl, que son los que había en los $10 \text{ mL} = 0,010 \text{ L}$ de la disolución desconocida. Su concentración será:

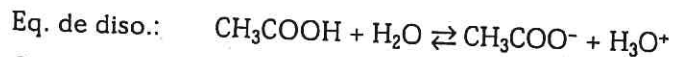
$$\frac{8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}}{0,010 \text{ L}} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L.}$$

42. Se tiene una disolución de ácido acético $5,5 \cdot 10^{-2}$ M. Calcular:

- El grado de disociación del ácido acético.
- El pH de la disolución.
- La molaridad que debería tener una disolución de ácido clorhídrico para que su pH fuera igual al de la disolución anterior de ácido acético.
- Los mililitros que se necesitan de una disolución de NaOH 0,1 M para neutralizar 200 mL de la disolución de ácido clorhídrico.

Datos: K_a (ácido acético) = $1,86 \cdot 10^{-5}$.

- Teniendo en cuenta las dos aproximaciones usuales (ver ejercicio resuelto 5 del libro de texto), tendremos:



Conc. iniciales: 0,055 - 0 0

Con. en el equi.: $0,055(1 - \alpha)$ - $0,055\alpha$ $0,055\alpha$

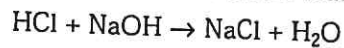
Sustituyendo en la expresión de K_a :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} ;$$

$$1,86 \cdot 10^{-5} = \frac{0,055\alpha \times 0,055\alpha}{0,055(1 - \alpha)} = \frac{(0,055\alpha)^2}{0,055} ; \text{ de donde resulta: } \alpha = 0,018.$$

- Puesto que: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,055\alpha = 0,055 \times 0,018 = 9,9 \cdot 10^{-4}$ M, será: pH = 3,0.
- Como el ácido clorhídrico, HCl, es un ácido muy fuerte, totalmente disociado en disolución acuosa, para que su pH = 3,0, su concentración debe ser: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCl}] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ M.
- En los 200 mL = 0,200 L de la disolución de HCl $1,0 \cdot 10^{-3}$ M, hay:

$0,200 \text{ L} \times 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de HCl. La reacción de neutralización es:



Luego, se necesitarán $2,0 \cdot 10^{-4}$ mol de NaOH para su neutralización, que estarán contenidos en un volumen V de la disolución 0,1 M de NaOH:

$$\frac{0,1 \text{ mol NaOH}}{1000 \text{ mL}} = \frac{2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol NaOH}}{V \text{ mL}} ;$$

de donde resulta: $V = 2,0 \text{ mL}$ de NaOH 0,1 M.

PRUEBAS DE ACCESO A LA UNIVERSIDAD

CAPÍTULO 9: REACCIONES ÁCIDO-BASE

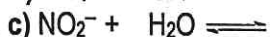
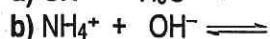
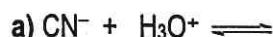
- 1.- La constante K_b del NH_3 , es igual a $1'8 \cdot 10^{-5}$ a 25°C . Calcule: **a)** La concentración de las especies iónicas en una disolución $0'2\text{ M}$ de amoniaco. **b)** El pH de la disolución y el grado de disociación del amoniaco.
- 2.- Razone la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones: **a)** A igual molaridad, cuanto más débil es un ácido menor es el pH de sus disoluciones. **b)** A un ácido fuerte le corresponde una base conjugada débil. **c)** No existen disoluciones diluidas de un ácido fuerte.
- 3.- Calcule: **a)** El pH de una disolución $0'1\text{ M}$ de ácido acético, CH_3COOH , cuyo grado de disociación es $1'33\%$. **b)** La constante K_a del ácido acético.
- 4.- **a)** ¿Cuál es la concentración en HNO_3 de una disolución cuyo pH es 1? **b)** Describa el procedimiento e indique el material necesario para preparar 100 mL de disolución de $\text{HNO}_3\ 10^{-2}\text{ M}$ a partir de la anterior.
- 5.- Se disuelven 23 g de ácido metanoico, HCOOH , en agua hasta obtener 10 litros de disolución. La concentración de iones H_3O^+ es $0'003\text{ M}$. Calcule: **a)** El pH de la disolución y el grado de disociación. **b)** La constante K_a del ácido.
Masas atómicas: $\text{H} = 1$; $\text{C} = 12$; $\text{O} = 16$.
- 6.- Explique cuál o cuáles de las siguientes especies químicas, al disolverse en agua, formará disoluciones con pH menor que siete. **a)** HF . **b)** Na_2CO_3 . **c)** NH_4Cl .
- 7.- Una disolución acuosa de ácido clorhídrico tiene una riqueza en peso del 35% y una densidad de $1'18\text{ g/cm}^3$. Calcule: **a)** El volumen de esa disolución que debemos tomar para preparar 500 mL de disolución $0'2\text{ M}$ de HCl . **b)** El volumen de disolución de $\text{NaOH}\ 0'15\text{ M}$ necesario para neutralizar 50 mL de la disolución diluida del ácido.
Datos: Masas atómicas: $\text{H} = 1$; $\text{Cl} = 35'5$.
- 8.- **a)** ¿Cuál es el pH de 50 mL de una disolución de $\text{HCl}\ 0'5\text{ M}$? **b)** Si añadimos agua a los 50 mL de la disolución anterior hasta alcanzar un volumen de 500 mL , ¿cuál será el nuevo pH? **c)** Describa el procedimiento a seguir y el material necesario para preparar la disolución más diluida.

9.- Se disuelven 5 g de NaOH en agua suficiente para preparar 300 mL de disolución. Calcule:
a) La molaridad de la disolución y el valor del pH. b) La molaridad de una disolución de HBr, de la que 30 mL de la misma son neutralizados con 25 mL de la disolución de la base.

Masas atómicas: H = 1; O = 16; Na = 23.

10.- Calcule: a) El pH de una disolución 0'03 M de ácido perclórico, HClO₄, y el de una disolución 0'05 M de NaOH. b) El pH de la disolución que resulta al mezclar 50 mL de cada una de las disoluciones anteriores (suponga que los volúmenes son aditivos).

11.- Complete las ecuaciones siguientes e indique los pares ácido-base conjugados, según la teoría de Brønsted-Lowry:



12.- En una disolución acuosa de HNO₂ 0'2 M, calcule:

a) El grado de disociación del ácido.

b) El pH de la disolución.

Dato: $K_a = 4'5 \cdot 10^{-4}$.

13.- a) Qué volumen de una disolución 0'1 M de ácido clorhídrico se necesitará para neutralizar 50 mL de una disolución 0'05 M de hidróxido de sodio.

b) Escriba la reacción de neutralización.

c) Describa el procedimiento e indique el material necesario para llevar a cabo la valoración anterior.

14.- En la etiqueta de un frasco comercial de ácido clorhídrico se especifican los siguientes datos: 35% en peso; densidad 1'18 g/mL. Calcule:

a) El volumen de disolución necesario para preparar 300 mL de HCl 0'3 M.

b) El volumen de NaOH 0'2 M necesario para neutralizar 100 mL de la disolución 0'3 M de HCl.

Masas atómicas: H = 1; Cl = 35'5.

15.- En 500 mL de una disolución acuosa 0'1 M de NaOH.

a) Cuál es la concentración de OH⁻.

b) Cuál es la concentración de H₃O⁺.

c) Cuál es su pH.

16.- Sabiendo que la constante de ionización del ácido acético (K_a) tiene un valor de $1'8 \cdot 10^{-5}$, calcule:

a) El grado de disociación.

b) El pH de una disolución 0'01 M. de ácido acético (CH₃COOH).

17.- Razone, mediante un ejemplo, si al disolver una sal en agua:

- a) Se puede obtener una disolución de pH básico.
- b) Se puede obtener una disolución de pH ácido.
- c) Se puede obtener una disolución de pH neutro.

18.- Dadas las siguientes especies químicas: H_3O^+ , OH^- , HCl , HCO_3^- , NH_3 y HNO_3 , justifique, según la teoría de Brønsted-Lowry:

- a) Cuáles pueden actuar sólo como ácidos.
- b) Cuáles pueden actuar sólo como bases.
- c) Cuáles pueden actuar como ácidos y como bases.

19.- Calcule:

- a) El pH de una disolución 0'02 M de ácido nítrico y el de una disolución 0'05 M de NaOH.
- b) El pH de la disolución que resulta al mezclar 75 mL de la disolución del ácido con 25 mL de la disolución de la base. Suponga los volúmenes aditivos.

20.- En dos disoluciones de la misma concentración de dos ácidos débiles monoproticos HA y HB, se comprueba que $[\text{A}^-]$ es mayor que la de $[\text{B}^-]$. Justifique la veracidad o falsedad de las afirmaciones siguientes:

- a) El ácido HA es más fuerte que HB.
- b) El valor de la constante de disociación del ácido HA es menor que el valor de la constante de disociación de HB.
- c) El pH de la disolución del ácido HA es mayor que el pH de la disolución del ácido HB.

21.- a) El pH de una disolución de un ácido monoprotico (HA) de concentración $5 \cdot 10^{-3}$ M es 2'3. ¿Se trata de un ácido fuerte o débil? Razone la respuesta.

- b) Explique si el pH de una disolución acuosa de NH_4Cl es mayor, menor o igual a siete.

UNIDAD

10

**REACCIONES
REDOX**

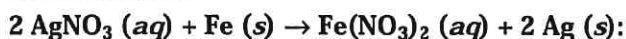
Solución a las cuestiones y problemas de final de unidad

- 1. Indicar el número de oxidación de cada elemento en los siguientes compuestos o iones:

- a) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ion dicromato.
- b) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, tiosulfato sódico.
- c) BaO_2 , peróxido de bario.
- d) BrF_5 , pentafluoruro de bromo.
- e) $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$, hidracina.
- f) H_2CO , formaldehído.
- g) CH_3COOH , ácido acético.

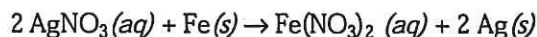
- a) Cr: +6, O: -2.
- b) Na: +1, S: +2, O: -2.
- c) Ba: +2, O: -1.
- d) Br: +5, F: -1.
- e) H: +1, N: -2.
- f) H: +1, C: 0, O: -2.
- g) C: 0, H: +1, O: -2.

- 2. En la reacción:



- a) Los iones Ag^+ actúan como reductores.
- b) Los iones NO_3^- actúan como oxidantes.
- c) El $\text{Fe} (s)$ es el agente reductor.
- d) El $\text{Fe} (s)$ se ha oxidado a Fe^{2+} .
- e) Los iones Ag^+ se han oxidado a $\text{Ag} (s)$.
- f) El $\text{Ag} (s)$ es el reductor conjugado de los iones Ag^+ .

En la reacción:



Los iones $\text{Ag}^+ (aq)$ actúan como oxidantes y se reducen a $\text{Ag} (s)$, que es el reductor conjugado de los iones Ag^+ . El reductor es el $\text{Fe} (s)$ que se oxida a $\text{Fe}^{2+} (aq)$. Por ello, las respuestas correctas son: c, d y f.

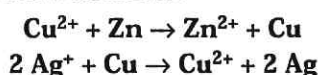
- 3. De las siguientes reacciones (sin ajustar), decir cuáles son de oxidación-reducción y, en estas, indicar qué átomos se oxidan y cuáles se reducen:

- a) $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- b) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CdS} + \text{HNO}_3$
- c) $\text{CaS} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{S}$
- d) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{AlO}_2\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$
- e) $\text{Al} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AlO}_2\text{Na} + \text{H}_2$
- f) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$

Son reacciones de oxidación-reducción:

- Se oxida el Cu, que pasa de $n.o. = 0$ a $n.o. = +2$; se reduce el N, que pasa de $n.o. = +5$ a $n.o. = +2$.
- Se oxida el S, que pasa de $n.o. = -2$ a $n.o. = 0$; se reduce el Cl, que pasa de $n.o. = 0$ a $n.o. = -1$.
- Se oxida el Al, que pasa de $n.o. = 0$ a $n.o. = +3$; se reduce el H, que pasa de $n.o. = +1$ a $n.o. = 0$.
- Se oxida el C, que pasa de $n.o. = -2$ a $n.o. = -1$; se reduce el Br, que pasa de $n.o. = 0$ a $n.o. = -1$.

4. Teniendo en cuenta que las reacciones



están completamente desplazadas hacia la derecha, ordenar los metales Ag, Cu y Zn según su poder reductor, y los iones Ag^+ , Cu^{2+} y Zn^{2+} según su poder oxidante.

Como el Zn reduce a los iones Cu^{2+} y, a su vez, el Cu reduce a los iones Ag^+ , el poder reductor será: $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ag}$. El poder oxidante de los iones (oxidantes conjugados) será el inverso $\text{Ag}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

5. Completar y ajustar, por el método del ion-electrón, las siguientes reacciones, en medio ácido:

- Ácido sulfhídrico con dicromato potásico, en medio ácido de HCl, para dar azufre.
- Dióxido de azufre con permanganato potásico, en medio ácido H_2SO_4 , para dar H_2SO_4 .

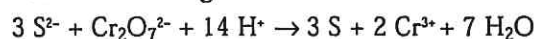
En medio básico (disolución de KOH):

- Arsenito potásico con permanganato potásico \rightarrow arseniato + ...
- Aluminio con nitrato potásico + ... \rightarrow aluminato + NH_3

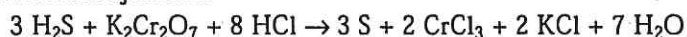
a) Semir. de oxidación: $\text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{S} + 2 e^-$.

Semir. de reducción: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 e^- \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$

Reacción iónica global:



Ecuación molecular ajustada:

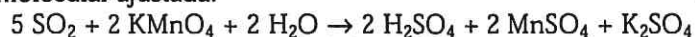


b) Semir. de oxidación: $\text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 e^-$.

Semir. de reducción: $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

Reacción iónica global: $5 \text{SO}_2 + 2 \text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 5 \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}^+$

Ecuación molecular ajustada:

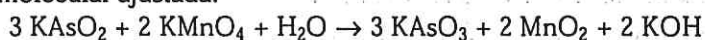


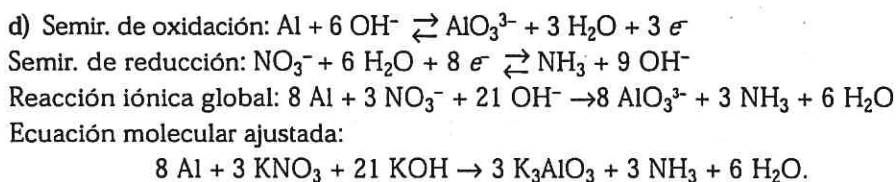
c) Semir. de oxidación: $\text{AsO}_2^- + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{AsO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2 e^-$

Semir. de reducción: $\text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4 \text{OH}^-$

Reacción iónica global: $3 \text{AsO}_2^- + 2 \text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{AsO}_3^- + 2 \text{MnO}_2 + 2 \text{OH}^-$

Ecuación molecular ajustada:





6. Calcular el volumen de una disolución acuosa 0,0500 M de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ que se necesitaría para oxidar a yodo el yoduro potásico contenido en 500 cm^3 de una disolución 0,150 M de KI.

En la reacción de oxidación el ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ pasa a Cr^{3+} ; el *n.o.* del Cr pasa de +6 a +3, ha ganado $3 e^-$ y como hay 2 átomos de Cr, su *eq* = mol/6; es decir que la disolución 0,0500 M será $6 \times 0,0500 = 0,300 \text{ N}$. Al pasar el I^- a I_2 , su *n.o.* pasa de -1 a 0; ha perdido $1 e^-$, luego *eq* = mol. Tendremos:

$$V \times 0,300 = 500 \times 0,150; V = 250 \text{ cm}^3$$

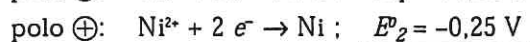
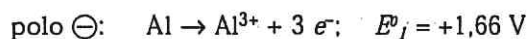
7. Se construye una pila con electrodos de $\text{Ag}^+|\text{Ag}$ y $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$, unidos mediante un puente salino que contiene disolución de NH_4Cl . Indicar:
- Las reacciones parciales en los electrodos.
 - La polaridad de los electrodos.
 - Cuál será el ánodo y cuál será el cátodo.
 - En qué dirección se desplazarán los iones NH_4^+ y Cl^- del puente salino.
 - La reacción global de la pila.
 - La *fem* estándar de esta.

Al ser el potencial estándar de reducción del electrodo de Ag^+/Ag (+0,80 V) mayor (más positivo) que el del electrodo de Zn^{2+}/Zn (-0,76 V), en él tendrá lugar el proceso de reducción, obligando a que se realice la oxidación en el electrodo de Zn^{2+}/Zn .

- Oxidación: $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2 e^-; E_1^0 = +0,76 \text{ V}$
 Reducción: $\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}; E_2^0 = +0,80 \text{ V}$
- El electrodo de Zn es el polo *negativo* de la pila: se ceden electrones; y el electrodo de Ag es el polo *positivo*: toma electrones.
- El *ánodo* es el electrodo de Zn, donde se realiza una oxidación; y el *cátodo* es el electrodo de Ag, donde se realiza una reducción.
- Los iones NH_4^+ van hacia la región catódica, para compensar las cargas positivas que desaparecen al depositarse los iones Ag^+ ; y los iones Cl^- van hacia la región anódica para compensar el exceso de cargas positivas que se crean al disolverse el Zn.
- $\text{Zn} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{Ag}$
- La *fem* de la pila es la suma algebraica de los potenciales de las semirreacciones parciales, esto es:
 $E^0 = +0,76 + 0,80 = 1,56 \text{ V}$.

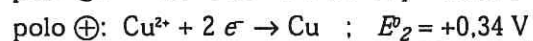
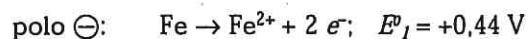
8. Calcular la *fem* estándar y las polaridades de las tres pilas formadas con las siguientes parejas de electrodos: Al-Ni; Cu-Fe; Ag- Cl_2 .

Pila de Al-Ni:



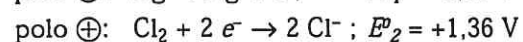
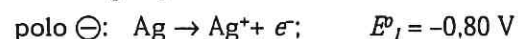
$$\text{fem estándar: } E^{\circ} = 1,41 \text{ V}$$

Pila de Cu-Fe:



$$\text{fem estándar: } E^{\circ} = 0,78 \text{ V}$$

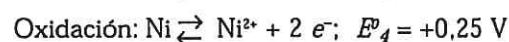
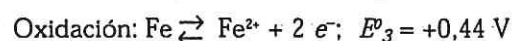
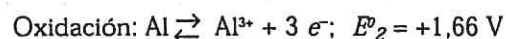
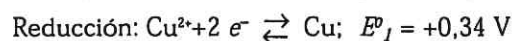
Pila de Ag-Cl₂:



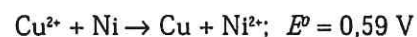
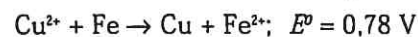
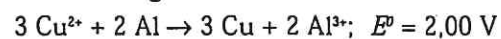
$$\text{fem estándar: } E^{\circ} = 0,56 \text{ V}$$

- † 9. De los siguientes metales: Al, Ag, Au, Fe y Ni, ¿cuáles reaccionarán espontáneamente con los iones Cu²⁺?

Podrán reducir a los iones Cu²⁺, a Cu metálico, los metales más activos (más reductores) que el Cu, esto es, los que tengan un potencial estándar de reducción menor (más negativo) que el del sistema Cu²⁺/Cu (+0,34 V). Consultando la tabla 1, estos son: Al (-1,66 V), Fe (-0,44 V) y Ni (-0,25 V). Las semirreacciones parciales y las reacciones iónicas globales que tienen lugar son:



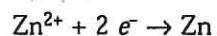
Reacciones globales:



Los potenciales *positivos* nos confirman que estas tres reacciones son *espontáneas*.

- 10. Una disolución acuosa de ZnSO₄ se electroliza con una corriente continua y constante de 10,00 A. Al cabo de 15,00 minutos, se depositan en el cátodo 3,0485 g de Zn metálico. Calcular el peso atómico del cinc.

En la electrólisis de una disolución acuosa de ZnSO₄ (totalmente dissociado en iones Zn²⁺ y SO₄²⁻) se deposita cinc metálico en el cátodo, según la semirreacción:



Teniendo en cuenta la relación:

$q(\text{C}) = I(\text{A}) \cdot t(\text{s})$, la cantidad de electricidad que ha pasado por la cuba es:

$$q = 10,00 \text{ A} \times (15,00 \times 60) \text{ s} = 9.000 \text{ C.}$$

Según la semirreacción anterior, para depositar 1 mol de Zn (Mg) se necesitan 2 mol de e^- , o sea, $2 \times 96\,485\text{ C}$. Podemos escribir:

$$\frac{9\,000\text{ C}}{3,0485\text{ g Zn}} = \frac{2 \times 96\,485\text{ C}}{Mg\text{ Zn}} ; M = 65,36\text{ g.}$$

← 11. Para cada uno de los siguientes compuestos o iones, indíquese el *n.o.* del elemento que está subrayado.

a) $\text{H}\underline{\text{C}}\text{I}\text{O}$; b) $\underline{\text{C}}\text{I}\text{O}_3^-$; c) $\text{Na}_2\underline{\text{S}}_2\text{O}_3$; d) $\text{Na}_2\underline{\text{S}}$; e) $\text{Na}_2\underline{\text{S}}_3$; f) $\text{Ba}\underline{\text{H}}_2$; g) $\underline{\text{C}}_2\text{H}_2$;
h) $\text{H}_2\underline{\text{C}}\text{O}$; i) $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{OH}$; j) $\underline{\text{C}}_2\text{H}_6$; k) $\underline{\text{C}}\text{H}_3-\underline{\text{C}}\text{OOH}$.

a) Cl = +1; b) Cl = +5; c) S = +2.

d) S = -2; e) S = -2/3; f) H = -1.

g) C = -1; h) C = 0; i) C = -2.

j) C = -3; k) C = 0.

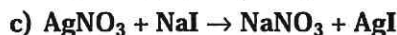
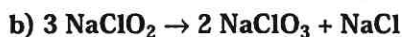
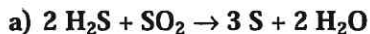
12. Decir si es verdadero o falso el siguiente enunciado: "La suma algebraica de los números de oxidación de todos los átomos de cualquier especie química (molécula o ion) es siempre igual a cero".

Falso. Solo es cierto para moléculas neutras.

13. ¿Qué diferencia existe entre número de oxidación y valencia? Razonar la respuesta empleando ejemplos.

El número de oxidación es una carga electrónica, algo ficticia, que se asigna a un átomo, mientras que la valencia es el número de enlaces reales que puede formar un átomo. Por ejemplo, el carbono puede tener muchos números de oxidación, desde -4 hasta +4 (como se puede ver en el ejercicio 11), mientras que siempre tiene una valencia covalente de 4.

← 14. De las siguientes reacciones, indicar cuáles son de oxidación-reducción:



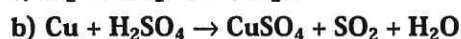
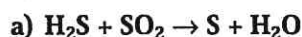
a) Es una reacción de *oxidación-reducción*. Se oxida el átomo de S del H_2S , que pasa de *n.o.* -2, a *n.o.* = 0 en el S; y se reduce el átomo de S del SO_2 , que pasa de *n.o.* = +4, a *n.o.* = 0 en el S.

b) Es una reacción *redox*, se oxida y se reduce el Cl del NaClO_2 . Estas reacciones se llaman de *autooxidación-reducción* y también de *dismutación* o de *desproporción*. Dos átomos de Cl se oxidan, pasan de *n.o.* = +3, en el NaClO_2 , a *n.o.* = +5, en el NaClO_3 ; mientras que un átomo de Cl se reduce, pasa de *n.o.* = +3, en el NaClO_2 , a *n.o.* = -1, en el NaCl.

c) No es una reacción redox. No cambia el *n.o.* de ningún elemento. De hecho, es una reacción de *precipitación* del AgI, muy insoluble.

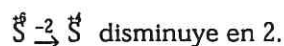
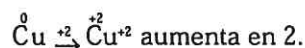
- d) Es una reacción de oxidación-reducción, análoga a la b). Dos átomos de C de la glucosa, $C_6H_{12}O_6$, con $n.o. = 0$, se oxidan y pasan a $n.o. = 4$, en el CO_2 ; mientras que otros cuatro átomos de C se reducen, pasando de $n.o. = 0$, en la glucosa, a $n.o. = -2$, en el alcohol etílico, CH_3CH_2OH .

15. Ajustar, por el método del número de oxidación, las siguientes reacciones:



- a) En la ecuación sin ajustar se advierte que el proceso redox solo lo experimentan los átomos de S del H_2S y del SO_2 . El primero pasa de $n.o. = -2$, en H_2S , a $n.o. = 0$, en S, aumenta en 2 unidades; mientras que el segundo, pasa de $n.o. = +4$, en SO_2 , a $n.o. = 0$, en el S, disminuye en 4 unidades. Como ambas variaciones han de ser iguales, tienen que oxidarse 2 moléculas de H_2S . La ecuación molecular ajustada es: $2 H_2S + SO_2 \rightarrow 3 S + 2 H_2O$

- b) Abreviadamente:



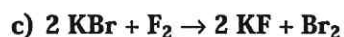
Tendremos:



pero la ecuación no está aún igualada. Hay que añadir al 1^{er} miembro otra molécula de H_2SO_4 , que no se reduce, sino que actúa solo como ácido. Finalmente queda:



16. Teniendo en cuenta que las siguientes reacciones están completamente desplazadas hacia la derecha:



Ordenar las especies químicas Br_2 , Cu^{2+} , Ni^{2+} y F_2 según su poder oxidante, y las especies Cu , Ni , Br^- y F^- según su poder reductor.

Según c), el F_2 es más oxidante que el Br_2 , que, según a), es más oxidante que los iones Cu^{2+} , que, a su vez, según b) son más oxidantes que los iones Ni^{2+} . Por ello, el poder oxidante será: $F_2 > Br_2 > Cu^{2+} > Ni^{2+}$. Como las especies dadas son los reductores conjugados de los oxidados anteriores, su poder reductor será el opuesto: $F^- < Br^- < Cu < Ni$

17. El peróxido de hidrógeno o agua oxigenada, H_2O_2 , puede actuar como oxidante (transformándose en agua) y también como reductor (dando oxígeno molecular). Escribir las ecuaciones moleculares ajustadas de las reacciones:

- a) **Oxidación del sulfuro de bario a sulfato, por H_2O_2 .**

b) Reducción del KMnO_4 a iones Mn^{2+} por H_2O_2 en medio ácido (H_2SO_4).

c) Calcular el equivalente del H_2O_2 en estas dos reacciones.

a) Semir. de oxidación: $\text{S}^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 8 e^-$;

semir. de reducción: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$

Reacción iónica global: $\text{S}^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O}$

Ecuación molecular ajustada: $\text{BaS} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$

b) Semir. de oxidación: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 e^-$;

semir. de reducción: $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

Reacción iónica global: $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{O}_2 + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{O}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$

Ecuación molecular ajustada:

$2 \text{KMnO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}_2 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5 \text{O}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$

c) Según las semirreacciones de los dos apartados anteriores, tanto en la reducción como en la oxidación del H_2O_2 , intervienen $2e^-$. Por lo tanto el equivalente será igual en ambos casos.

$$eq = \frac{\text{mol}}{2} = \frac{34,0 \text{ g}}{2} = 17,0 \text{ g.}$$

✗ 18. El ácido oxálico, HOOC-COOH , se oxida a CO_2 y H_2O por el permanganato potásico en medio ácido (H_2SO_4).

a) Escribir la ecuación ajustada de la reacción molecular.

b) Calcular el volumen de disolución 0,50 N de KMnO_4 que se necesitará para oxidar 11,6 g de ácido oxálico.

c) ¿Qué volumen de CO_2 (medido en c.n.) se forma en la reacción?

a) Semir. de oxidación: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2 + 2 e^-$;

semir. de reducción: $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

Reacción iónica global: $5 \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2 \text{MnO}_4^- + 16 \text{H}^+ \rightarrow 10 \text{CO}_2 + 2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O}$

Ecuación molecular ajustada:

$5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 \text{KMnO}_4 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 10 \text{CO}_2 + 2 \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8 \text{H}_2\text{O}$

b) Según la ecuación anterior y teniendo en cuenta la masa molar del ácido oxálico. (90,0 g), podemos escribir:

$$\frac{5 \times 90,0 \text{ g H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2 \text{ mol KMnO}_4} = \frac{11,6 \text{ g H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{x \text{ mol KMnO}_4}$$

$$x = 0,0516 \text{ mol de KMnO}_4$$

Al actuar como oxidante, el MnO_4^- pasa a Mn^{2+} , el n.o. del Mn cambia de +7 a +2, gana $5e^-$; luego su $eq = \text{mol}/5$. La disolución 0,50 N será:

$$\frac{0,50}{5} = 0,10 \text{ M};$$

y el volumen para que haya 0,0516 mol, será:

$$\frac{0,0516 \text{ mol}}{0,10 \text{ mol/L}} = 0,516 \text{ L} = 516 \text{ cm}^3.$$

c) Según la misma ecuación podemos escribir:

$$\frac{5 \times 90,0 \text{ g H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{10 \times 22,4 \text{ L CO}_2} = \frac{11,6 \text{ g H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{V \text{ L CO}_2};$$

de donde $V = 5,77 \text{ L}$ de $\text{CO}_2(\text{c.n.})$

✚ 19. De 1,00 L de una disolución acuosa de cloruro de hierro (II), se toman 100 mL y, una vez acidulados con HCl, se valoran con una disolución 0,350 M de dicromato potásico, siendo necesarios 64,4 mL para alcanzar el punto de equivalencia.

- Formular la ecuación de la reacción molecular ajustada.
- Calcular la molaridad de la disolución de cloruro ferroso.
- Calcular la cantidad de cloruro ferroso contenido en el litro de la disolución de partida.

a) Semir. de oxidación: $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 1 e^-$;

semir. de reducción: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{ H}^+ + 6 e^- \rightleftharpoons 2 \text{ Cr}^{3+} + 7 \text{ H}_2\text{O}$

Reacción iónica global: $6 \text{ Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{ H}^+ \rightarrow 6 \text{ Fe}^{3+} + 2 \text{ Cr}^{3+} + 7 \text{ H}_2\text{O}$

Ecuación molecular ajustada:

$6 \text{ FeCl}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 14 \text{ HCl} \rightarrow 6 \text{ FeCl}_3 + 2 \text{ CrCl}_3 + 2 \text{ KCl} + 7 \text{ H}_2\text{O}$

b) En los 64,4 mL = 0,0644 L de la disolución 0,350 M de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ hay:

$0,0644 \text{ L} \times 0,350 \text{ mol/L} = 2,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, que, según la ecuación molecular, oxidarán a: $2,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \times 6 = 0,135 \text{ mol}$ de FeCl_2 . Como dicha cantidad está contenida en 100 mL = 0,100 L, su molaridad será

$$\frac{0,135 \text{ mol}}{0,100 \text{ L}} = 1,35 \text{ M}.$$

c) Teniendo en cuenta la masa molar del FeCl_2 (126,8 g/mol), la cantidad de FeCl_2 contenida en el litro de la disolución de partida será:

$$1,35 \text{ mol/L} \times 1,00 \text{ L} \times 126,8 \text{ g/mol} = 171 \text{ g de FeCl}_2.$$

✚ 20. En una pila formada con electrodos de $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$ y $\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}$, unidos por un puente salino lleno de disolución acuosa de KCl:

- Por el circuito externo, los electrones circulan desde el electrodo de Ni al de Zn.
- Por el circuito interno circulan iones positivos desde el electrodo de Zn al de Ni.

- c) Los iones Cl^- del puente salino circulan hacia el electrodo de Ni.
 d) El electrodo de Ni es el polo positivo de la pila.
 e) Cuando la pila funciona cierto tiempo, el electrodo de Zn metálico ha perdido peso.
- a) *Falso*. El electrodo de Zn es el polo \ominus de la pila; $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 e^-$, y el de Ni el polo \oplus : $\text{Ni}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Ni}$. Los electrones circulan desde el Zn al Ni por el circuito externo.
 b) *Cierto*. Al disolverse el Zn se crea un exceso de iones positivos en el entorno del electrodo y un defecto de estos iones en el entorno del electrodo de Ni, al depositarse los iones Ni^{2+} . Por ello, los iones positivos de la disolución circulan desde el Zn al Ni.
 c) *Falso*. Los iones negativos Cl^- del puente salino circulan hacia el electrodo de Zn, para compensar el exceso de iones positivos.
 d) *Correcto*, como hemos visto en a).
 e) *Correcto*. Al disolverse el electrodo Zn pierde peso.

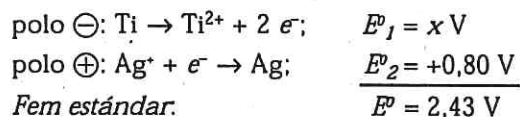
- + 21. En las pilas formadas por las siguientes parejas de electrodos: a) Zn-Pb, b) Ni-Ag y c) Cu- Cl_2 , escribir las reacciones iónicas globales que tienen lugar en ellas y calcular su *fem*.

Las semirreacciones parciales y las reacciones iónicas globales son:

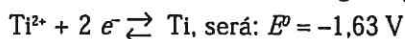
- a) Oxidación: $\text{Zn} \xrightarrow{\quad} \text{Zn}^{2+} + 2 e^-$; $E^{\circ}_1 = +0,76 \text{ V}$
 Reducción: $\text{Pb}^{2+} + 2 e^- \xrightarrow{\quad} \text{Pb}$; $E^{\circ}_2 = -0,13 \text{ V}$
 Reacción iónica global: $\text{Zn} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Pb}$; $E^{\circ} = 0,63 \text{ V}$
- b) Oxidación: $\text{Ni} \xrightarrow{\quad} \text{Ni}^{2+} + 2 e^-$; $E^{\circ}_1 = +0,25 \text{ V}$
 Reducción: $\text{Ag}^+ + e^- \xrightarrow{\quad} \text{Ag}$; $E^{\circ}_2 = +0,80 \text{ V}$
 Reacción iónica global: $\text{Ni} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2 \text{Ag}$; $E^{\circ} = 1,05 \text{ V}$
- c) Oxidación: $\text{Cu} \xrightarrow{\quad} \text{Cu}^{2+} + 2 e^-$; $E^{\circ}_1 = -0,34 \text{ V}$
 Reducción: $\text{Cl}_2 + 2 e^- \xrightarrow{\quad} 2 \text{Cl}^-$; $E^{\circ}_2 = +1,36 \text{ V}$
 Reacción iónica global: $\text{Cu} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$; $E^{\circ} = 1,02 \text{ V}$

22. La *fem* estándar de la pila formada por electrodos de $\text{Ti}^{2+}|\text{Ti}$ y de $\text{Ag}^+|\text{Ag}$ es de 2,43 V, siendo el electrodo de plata el polo positivo. Calcular el potencial normal del electrodo de titanio.

Las semirreacciones de la pila son:



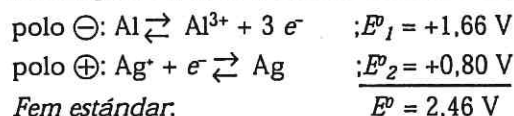
$x = 2,43 - 0,80 = 1,63 \text{ V}$; luego el potencial normal de reducción del Ti:



23. En un laboratorio se dispone de los metales y de los correspondientes compuestos para formar electrodos de $\text{Ag}^+|\text{Ag}$, $\text{Al}^{3+}|\text{Al}$, $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ y

Pb²⁺ | Pb. ¿Qué combinación de pares de electrodos proporcionaría la pila de mayor potencial estándar? Calcular ese potencial.

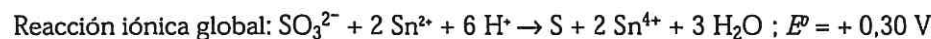
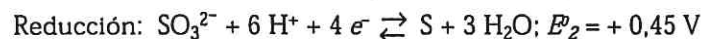
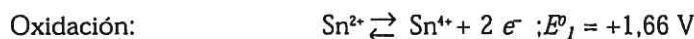
La pila de mayor potencial será la formada por el electrodo de potencial normal más negativo y el de potencial normal más positivo; esto es, Al y Ag:



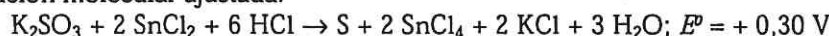
- 24. El ion sulfito puede oxidarse a sulfato y también puede reducirse a azufre. Si a una disolución de sulfito potásico, acidulada con HCl, se le añade cloruro de estaño (II), decidir qué reacción tendrá lugar preferentemente, formularla y calcular su potencial estándar.**

Datos: E° (V) de los pares redox: $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-} = +0,20$; $\text{SO}_3^{2-} / \text{S} = +0,45$; $\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+} = +0,15$; $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn} = -0,14$.

Como el mayor potencial estándar de reducción es el que presenta el sistema $\text{SO}_3^{2-} / \text{S} = +0,45 \text{ V}$, este se reducirá, obligando a oxidarse al Sn^{2+} , para dar Sn^{4+} . Las semirreacciones parciales y la reacción iónica global son:



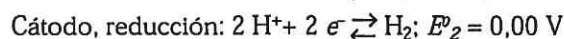
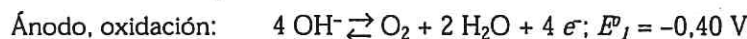
Ecuación molecular ajustada:



- ⊙ **25. En la electrólisis de una disolución acuosa 0,1 M de H_2SO_4 :**

- a) Se obtiene hidrógeno en el cátodo y azufre en el ánodo.**
- b) Se desprende oxígeno en el ánodo.**
- c) En el cátodo se descargan los iones SO_4^{2-} .**
- d) En el cátodo se desprende hidrógeno.**
- e) La cantidad de H_2SO_4 disuelto permanece constante.**

En la electrólisis de una disolución acuosa acidulada con H_2SO_4 , se descompone el agua, esto es, se desprende H_2 en el cátodo y O_2 en el ánodo, según las semirreacciones parciales:



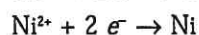
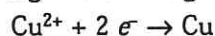
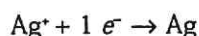
Los iones SO_4^{2-} no se descargan, pues para ello haría falta un potencial bastante mayor. Es decir, que el H_2SO_4 añadido solo sirve para aumentar la conductividad del agua, pero no experimenta ninguna transformación.

Las respuestas correctas, por lo tanto, son: b), d) y e).

- ⊙ **26. Tres cubas electrolíticas conectadas en serie contienen disoluciones acuosas de AgNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Al pasar la misma corriente por las tres, en los respectivos cátodos:**

- a) Se depositará la misma cantidad de sustancia en las tres.
 b) En la cuba de AgNO_3 se depositará mayor cantidad de sustancia.
 c) En las cubas de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ se depositará la misma cantidad de sustancia.

En los cátodos de las tres cubas electrolíticas, que contienen disoluciones acuosas de AgNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (totalmente disociadas en iones Ag^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} y NO_3^- , respectivamente) se depositan los respectivos metales, según las semirreacciones:



La masa depositada del metal es proporcional a su equivalente químico, que, según las anteriores semirreacciones y las respectivas masas molares, son:

$$eq(\text{Ag}) = M_m = 107,9 \text{ g};$$

$$eq(\text{Cu}) = \frac{M_m}{2} = \frac{63,5 \text{ g}}{2} = 31,8 \text{ g};$$

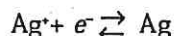
$$eq(\text{Ni}) = \frac{M_m}{2} = \frac{58,7 \text{ g}}{2} = 29,4 \text{ g}.$$

Por lo tanto, se depositará mayor cantidad de Ag, y menores, pero distintas, cantidades de Cu y Ni (la menor de Ni).

La única respuesta correcta es la b).

- o 27. Tenemos dos cubas electrolíticas que contienen disoluciones acuosas de AgNO_3 y de H_2SO_4 , respectivamente. Al pasar una corriente eléctrica simultáneamente por ambas, en la primera se depositan 0,0930 g de plata. ¿Qué volumen de H_2 , medido en condiciones normales, se desprende en la segunda?

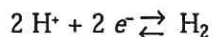
En la primera cuba el proceso que tiene lugar es la reducción del ion Ag^+ según la reacción:



Según esta ecuación podremos escribir:

$$\frac{1 \text{ mol Ag}}{1 \text{ mol } e^-} = \frac{107,87 \text{ g Ag}}{96 500 \text{ C}} = \frac{0,0930}{x} ; x = 83,2 \text{ C}.$$

Esta misma cantidad de carga habrá pasado por la segunda cuba, donde se descompone el agua (ver el porqué en el problema nº 25) según la reacción:



Luego:

$$\frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \text{ mol } e^-} = \frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \times 96 500 \text{ C}} = \frac{y}{83,2} ;$$

$y = 4,31 \cdot 10^{-4}$ mol de H_2 , que al estar en condiciones normales ocuparán un volumen de:

$$4,31 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \times 22,4 \frac{\text{L}}{\text{mol}} = 9,65 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

o, lo que es lo mismo, $9,65 \text{ cm}^3$.

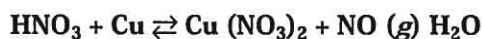
28. Para medir la intensidad de una corriente eléctrica, se utiliza un coulombímetro de plata, que se tiene conectado exactamente durante 30,0 minutos. Una vez pesados ambos electrodos, la cantidad media de plata (que ha perdido el ánodo y que ha ganado el cátodo) es de 5,032 g. Calcular la intensidad media de la corriente eléctrica.

Para depositar 1 eq de Ag se necesitan 96 500 C; luego:

$$\frac{107,87 \text{ g}}{96 500 \text{ C}} = \frac{5,032 \text{ g}}{q \text{ C}} ; q = 4 502 \text{ C.}$$

$$I (\text{A}) = \frac{q (\text{C})}{t (\text{s})} = \frac{4 502}{30,0 \times 60} = 2,50 \text{ A.}$$

29. Considerando la reacción:

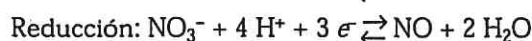


- Ajustar la reacción por el método del ion-electrón.
- Calcular los pesos equivalentes de HNO_3 y Cu^{2+} .
- ¿Qué volumen de NO (medido a 1 atmósfera y 273 K) se desprenderá si se oxidan 2,50 g de cobre metálico?

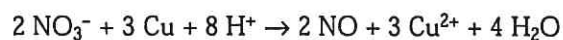
Datos: Masas atómicas: Cu = 63,5; O = 16,0; N = 14,0; H = 1,0.

$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

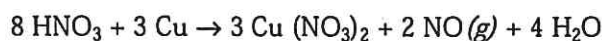
- Las dos semirreacciones que se producen son:



Multiplicando la primera por 3 y la segunda por 2 (para igualar el número de electrones) y sumándolas, tendremos la *reacción iónica*:



Como los 8H^+ los suministra el HNO_3 , hay que añadir 6NO_3^- (a ambos miembros de la ecuación anterior). Agrupando aniones y cationes tendremos la *ecuación molecular*:



- Teniendo en cuenta el número de e^- implicados en cada semirreacción y los pesos moleculares de HNO_3 (63) y de Cu (63,5), resulta:

$$P_{eq} (\text{HNO}_3) = \frac{63}{3} = 21;$$

$$P_{eq}(\text{Cu}^{2+}) = \frac{63,5}{2} = 31,75.$$

- c) En la ecuación molecular ajustada, se observa que 3 mol de Cu producen 2 mol de NO, o bien $2 \times 22,4$ L de NO (medidos en c.n.). Podemos escribir:

$$\frac{3 \times 63,5 \text{ g Cu}}{2 \times 22,4 \text{ L NO}} = \frac{250 \text{ g Cu}}{V \text{ L NO}} ;$$

$$V = 0,59 \text{ L de NO.}$$

- + 30. A 1,2 g de un mineral de hierro se le añade ácido sulfúrico diluido, con lo cual todo el hierro que contiene el mineral se disuelve como hierro (II). Para oxidar este hierro (II) hasta hierro (III), se consumen 20 mL de disolución de permanganato potásico 0,10 M.

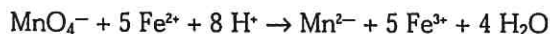
- a) Escribir y ajustar por el método del ion-electrón la reacción de hierro (II) a hierro (III), sabiendo que el permanganato se reduce hasta sal de manganeso (II).
b) Calcular el porcentaje de hierro en el mineral.

Datos: Masas atómicas: hierro = 55,8.

- a) Las dos semirreacciones son:



Multiplicando por 5 la primera semirreacción (para igualar el número de electrones) y sumándolas, tendremos la ecuación iónica:



- b) En los 20 mL = 0,020 L de la disolución 0,10 M de KMnO_4 gastados hay:

$0,020 \text{ L} \times 0,10 \text{ mol/L} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de iones MnO_4^- . Según la ecuación iónica, para oxidar 5 moles de Fe^{2+} se necesita 1 mol de MnO_4^- , luego con $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de MnO_4^- se habrán oxidado: $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \times 5 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de Fe^{2+} . Teniendo en cuenta la masa molar de Fe^{2+} (55,8 g/mol), estos moles serán:

$$1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \times 55,8 \text{ g/mol} = 0,558 \text{ g de Fe,}$$

que estaban contenidos en la muestra de 1,2 g de mineral. El porcentaje de hierro en dicho mineral será:

$$\frac{0,558 \text{ g}}{1,2 \text{ g}} \times 100 = 46,5\% \text{ de hierro.}$$

- + 31. Sabiendo que los potenciales estándar de reducción del Ni^{2+}/Ni y del Cr^{3+}/Cr son, respectivamente, $-0,25 \text{ V}$ y $-0,74 \text{ V}$:

- a) ¿Cuál será la *fem* estándar de una pila formada por ambos electrodos?
b) ¿Qué reacción se verifica en el polo negativo de dicha pila? ¿Por qué? ¿Cuál es la especie oxidante en este sistema? ¿Se produce la circulación de los electrones desde el Ni hacia el Cr? ¿Por qué?

En la pila formada por los electrodos de Ni^{2+}/Ni y Cr^{3+}/Cr , al ser mayor (menos negativo) el potencial estándar de reducción del electrodo de Ni^{2+}/Ni , en este tendrá lugar la reducción, y en el electrodo de Cr^{3+}/Cr la oxidación. Las semirreacciones parciales serán:

Oxidación, polo \ominus : $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3 e^-$; $E^{\circ}_1 = +0,74 \text{ V}$

Reducción, polo \oplus : $\text{Ni}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Ni}$; $E^{\circ}_2 = -0,25 \text{ V}$

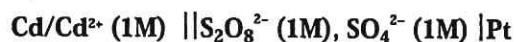
Reacción global: $2 \text{Cr} + 3 \text{Ni}^{2+} \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{Ni}$

Obsérvese que, al invertir la semirreacción de reducción del electrodo de Cr^{3+}/Cr , se ha cambiado el signo de su potencial estándar. Por otro lado, para obtener la reacción global de la pila, se ha multiplicado por 2 la primera semirreacción y por 3 la segunda, para igualar el número de electrones. Esto no altera los valores de los potenciales estándar.

- a) La *fem* de la pila, E° , es la suma algebraica de los potenciales de ambos electrodos, esto es: $E^{\circ} = +0,74 - 0,25 = 0,49 \text{ V}$
- b) Como puede verse en las anteriores semirreacciones, en el polo negativo de la pila se realiza la oxidación del Cr metálico a iones Cr^{3+} , por ser este proceso el de mayor potencial. La especie oxidante son los iones Ni^{2+} que se reducen a Ni metálico.

La circulación de los electrones va desde el electrodo de Cr, polo negativo, donde se ceden los electrones, hacia el electrodo de Ni, polo positivo, donde se absorben dichos electrones.

✦ 32. Para una pila cuya notación es:

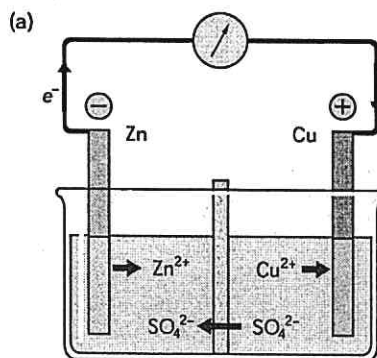


- a) Dibujar el montaje que harías, e indica el material y los reactivos que emplearías para la construcción de la pila.
- b) Calcular la fuerza electromotriz de la pila.
- c) Calcular la disminución de la masa del ánodo cuando la pila ha suministrado una corriente de 0,05 A durante 1/2 h.

Datos: $E^{\circ} (\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$; $E^{\circ} (\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = +2,01 \text{ V}$.

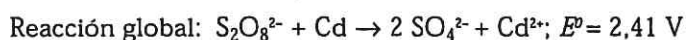
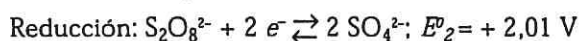
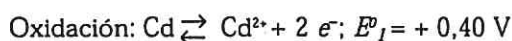
1 Faraday = 96 500 C; Masa atómica Cd = 112,4.

- a) En la figura adjunta puede verse el esquema de la pila.



Consta de dos disoluciones: una de iones Cd^{2+} 1M (por ej., de CdCl_2) y otra de iones $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 1M, junto con iones SO_4^{2-} 1M (por ej. de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, peroxodisulfato sódico y Na_2SO_4) contenidas en un recipiente de vidrio y separadas por un tabique poroso. Pueden utilizarse también dos vasos unidos por un puente salino, con disolución de KCl. En dichas disoluciones se introducen, respectivamente, sendas barras (láminas o hilos) de Cd metálico, que es el polo negativo de la pila, y de Pt, que es el polo positivo. Al unir ambos electrodos por un hilo conductor (por ej. de cobre) se produce una corriente eléctrica, circulando los electrones desde el electrodo de Cd hacia el electrodo de Pt, como puede confirmarse mediante un amperímetro.

b) En la pila se producen las semirreacciones:



La *fem* es 2,41 V.

c) De acuerdo con la expresión: $q(\text{C}) = I(\text{A}) \cdot t(\text{s})$, la cantidad de electricidad suministrada por la pila es: $q = 0,05\text{A} \times 1.800 \text{ s} = 90 \text{ C}$. Según la 1ª semirreacción, para que se disuelva 1 mol de Cd (112,4 g) se necesitan 2 mol de e^- , o sea, $2 \times 96\,500 \text{ C}$. Podemos escribir:

$$\frac{2 \times 96\,500 \text{ C}}{112,4 \text{ g Cd}} = \frac{90 \text{ C}}{x \text{ g Cd}}$$

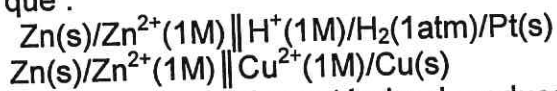
$$x = 0,052 \text{ g de Cd.}$$

PRUEBA DE ACCESO A LA UNIVERSIDAD

CAPÍTULO 10: REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

1.- Una muestra de un metal se disuelve en ácido clorhídrico y se realiza la electrólisis de la disolución. Cuando han pasado por la célula electrolítica 3215 C, se encuentra que en el cátodo se han depositado 1'74 g de metal. Calcule: a) La carga del ion metálico. b) El volumen de cloro desprendido medido en condiciones normales.
Datos: $F = 96500 \text{ C}$; Masa atómica del metal = 157'2.

2.- Sabiendo que :



$$\begin{array}{l} E^\circ_{\text{pila}} = 0'76 \text{ V} \\ E^\circ_{\text{pila}} = 1'10 \text{ V} \end{array}$$

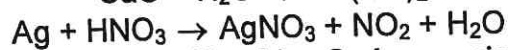
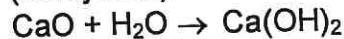
Calcule los siguientes potenciales estándar de reducción:

a) $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$. b) $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$.

3.- Por una cuba electrolítica que contiene cloruro de cobre (II) fundido, circula una corriente eléctrica de 3 A durante 45 minutos. Calcule: a) La masa de cobre que se deposita. b) El volumen de cloro que se desprende, medido en condiciones normales.
Datos: $F = 96500 \text{ C}$; Masa atómica: $\text{Cu} = 63'5$.

4.- En una valoración, 31'25 mL de una disolución 0'1 M de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (oxalato de sodio) en medio ácido consumen 17'38 mL de una disolución de KMnO_4 de concentración desconocida. Sabiendo que el oxalato pasa a CO_2 y el permanganato a Mn^{2+} . a) Ajuste la ecuación iónica por el método del ion-electrón. b) Calcule la concentración de la disolución de KMnO_4 .
Datos: Masas atómicas: $\text{O} = 16$; $\text{K} = 39$; $\text{Mn} = 55$.

5.- Dadas las siguientes reacciones (sin ajustar):



Razone: a) Si son de oxidación-reducción. b) ¿Qué especies se oxidan y qué especies se reducen?

6.- El principal método de obtención del aluminio comercial es la electrólisis de las sales de Al^{3+} fundidas. a) ¿Cuántos culombios deben pasar a través del fundido para depositar 1kg de aluminio?
b) Si una célula electrolítica industrial de aluminio opera con una intensidad de corriente de 40.000 A. ¿Cuánto tiempo será necesario para producir 1 kg de aluminio?
Datos: Faraday = 96500 C. Masa atómica: $\text{Al} = 27$.

7.- El KMnO_4 , en medio ácido sulfúrico, reacciona con el H_2O_2 para dar MnSO_4 , O_2 , H_2O y K_2SO_4 .

a) Ajuste la reacción molecular por el método del ion-electrón.

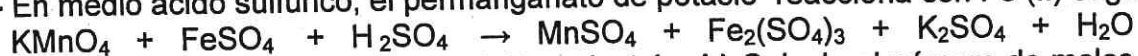
b) ¿Qué volumen de O_2 medido a 1520 mm de mercurio y 125°C se obtiene a partir de 100 g de KMnO_4 ?

R = $0'082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Masas atómicas: C = 12; O = 16; K = 39; Mn = 55.

8.- Se construye una pila, en condiciones estándar, con un electrodo de cobre y un electrodo de aluminio. a) Indique razonadamente cuál es el cátodo y cuál el ánodo. b) Calcule la f.e.m de la pila.

Datos: Potenciales estándar de reducción: $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0'34 \text{ V}$; $\text{Al}^{3+}/\text{Al} = -1'65 \text{ V}$.

9.- En medio ácido sulfúrico, el permanganato de potasio reacciona con Fe (II) según:



a) Ajuste la reacción por el método del ion-electrón. b) Calcule el número de moles de sulfato de hierro (III) que se obtienen cuando reaccionan 79 g de permanganato de potasio con la cantidad necesaria de Fe (II).

Masas atómicas: O = 16; K = 39; Mn = 55.

10.- Se hace pasar una corriente de 0'5 A a través de un litro de disolución de AgNO_3 0'1 M durante 2 horas. Calcule:

a) La masa de plata que se deposita en el cátodo.

b) La concentración de ion plata que queda en la disolución, una vez finalizada la electrólisis.

Datos: $F = 96500 \text{ C}$. Masa atómica: Ag = 108.

11.- Dada la reacción:



a) Ajuste la reacción anterior por el método del ion-electrón.

b) Calcule los mL de disolución 0'5 M de KMnO_4 necesarios para que reaccionen completamente con 2'4 g de FeSO_4 .

Masas atómicas: O = 16; S = 32; Fe = 56.

12.- Dada la siguiente reacción química :



Calcule:

a) Los moles de N_2O_5 que se obtienen a partir de 20 g de AgNO_3 .

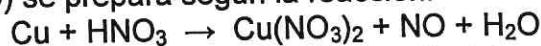
b) El volumen de oxígeno obtenido, medido a 20°C y 620 mm de mercurio.

Datos: $R = 0'082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Masas atómicas: N = 14 ; O = 16; Ag = 108.

13.- a) Indique los números de oxidación del nitrógeno en las siguientes moléculas: N₂; NO; N₂O; N₂O₄.

b) Escriba la semirreacción de reducción del HNO₃ a NO.

14.- El óxido nítrico (NO) se prepara según la reacción:



a) Ajuste la reacción molecular por el método del ion-electrón.

b) Calcule la masa de cobre que se necesita para obtener 0'5 L de NO medidos a 750 mm de mercurio y 25 °C.

Datos: R = 0'082 atm.L.K⁻¹.mol⁻¹. Masa atómica: Cu = 63'5.

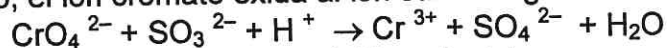
15.- Dados los potenciales normales de reducción E°(Pb²⁺/Pb) = - 0'13 V y E°(Zn²⁺/Zn) = - 0'76 V

a) Escriba las semirreacciones y la reacción ajustada de la pila que se puede formar.

b) Calcule la fuerza electromotriz de la misma.

c) Indique qué electrodo actúa como ánodo y cuál como cátodo.

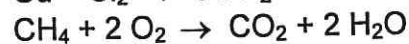
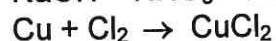
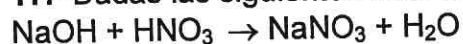
16.- En medio ácido, el ion cromato oxida al ion sulfito según la ecuación:



a) Ajuste la ecuación iónica por el método del ion-electrón.

b) Si 25 mL de una disolución de Na₂SO₃ reaccionan con 28'1 mL de disolución 0'088 M de K₂CrO₄, calcule la molaridad de la disolución de Na₂SO₃.

17.- Dadas las siguientes reacciones :



a) Justifique si todas son de oxidación-reducción.

b) Identifique el agente oxidante y el reductor donde proceda.

18.- Se electroliza una disolución acuosa de NiCl₂ pasando una corriente de 0'1 A durante 20 horas. Calcule:

a) La masa de níquel depositada en el cátodo.

b) El volumen de cloro, medido en condiciones normales, que se desprende en el ánodo.

Datos: F = 96500 C. Masas atómicas: Cl = 35'5; Ni = 58'7.

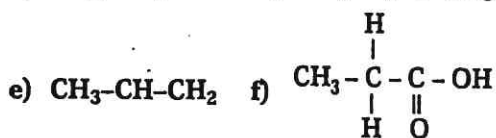
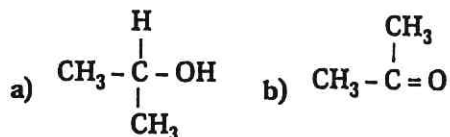
UNIDAD

11

**INTRODUCCIÓN
A LA QUÍMICA
ORGÁNICA.
HIDROCARBUROS**

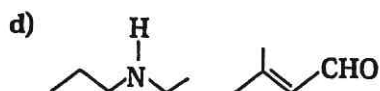
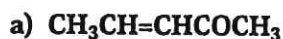
Solución a las cuestiones y problemas de final de unidad

1. Clasificar por grupos funcionales los siguientes compuestos:



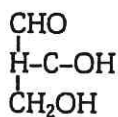
a) Alcohol. b) Cetona. c) Cloroderivado. d) Éter. e) Alqueno. f) Ácido.

2. De las siguientes sustancias:

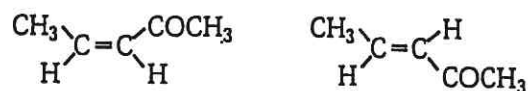


¿Cuál puede separarse en enantiómeros (o isómeros ópticos)? ¿Cuál en isómeros geométricos? Escribir las correspondientes estructuras.

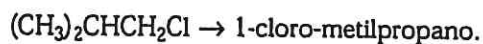
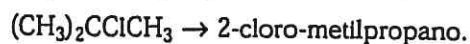
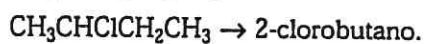
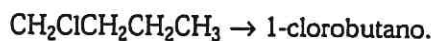
Puede separarse en enantiómeros la segunda:



Presenta isómeros geométricos la primera:



3. Escribir y nombrar todos los isómeros estructurales de fórmula $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$.



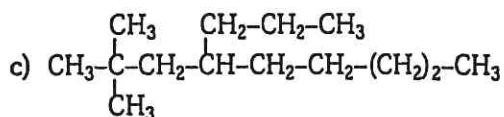
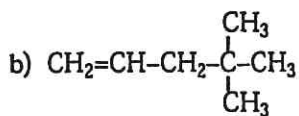
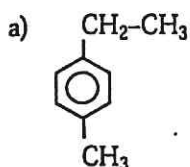
4. Nombrar los siguientes compuestos:

- a) $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$
- b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
- c) $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_6\text{-CH}_3$
- d) $\text{CH}_2\text{=CH-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
- e) $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=CH}_2$
- f) $\text{CH}\equiv\text{C-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$
- g) $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH=CH}_2$

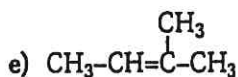
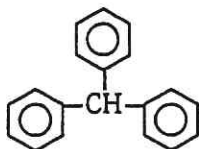
- a) 2,4-dimetil-hexano.
- b) 3,3-dimetil-pentano.
- c) Octano.
- d) 4-etil-3-metil-1-hexeno.
- e) 1,3-pentadieno.
- f) 1-hexino.
- g) 3,3-dimetil-1-buteno.

5. Escribir la fórmula de los siguientes hidrocarburos:

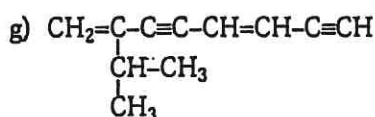
- a) 1-etil-4-metil-benceno.
- b) 4,4-dimetil-1-penteno.
- c) 2,2-dimetil-4-propil-nonano.
- d) Trifenilmetano.
- e) Metil-2-buteno.
- f) *M*-dimetilbenceno.
- g) 2-(1-metiletil)-1,5-octadien-3,7-diino.



d)



f)



~ 6. Ordenar los puntos de fusión y ebullición del eteno, el 1-hexeno, el propeno y el 2-metil-1-penteno. Razonar la respuesta.

eteno < propeno < 2-metil-1-penteno < 1-hexeno.

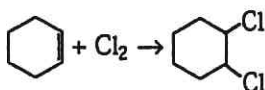
Los de menor masa molecular tienen menores p.f. y p.e. porque las únicas fuerzas intermoleculares que intervienen son las fuerzas de Van der Waals y estas aumentan con el tamaño molecular. Cuando las masas moleculares son iguales, caso de 2-metil-1-penteno y del 1-hexeno, un mejor empaquetamiento de las moléculas (1-hexeno) hace que los p.f. y los p.e. sean mayores.

7. a) Escribir las reacciones del ciclohexeno con cloro gaseoso.

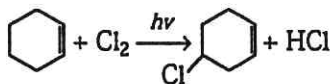
b) Nombrar el producto principal de cada reacción.

c) Indicar a qué tipo de reacción orgánica pertenece cada una de ellas.

a) En ausencia de luz reaccionan mol a mol:



En presencia de luz una de las posibles reacciones sería:



b) 1,2-dicloro-ciclohexano.

4-cloro-ciclohexano.

c) Adición y sustitución.

8. Escribir las siguientes reacciones y nombrar los productos:

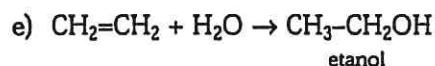
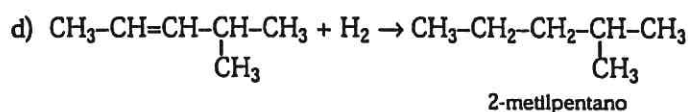
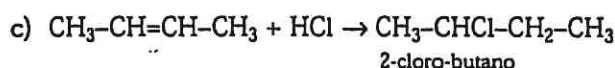
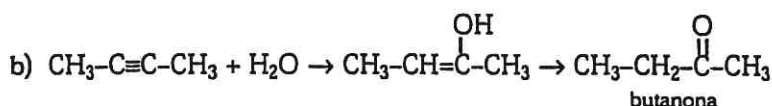
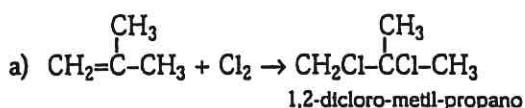
a) Metilpropeno + cloro.

b) 2-butino + agua.

c) 2-buteno + cloruro de hidrógeno.

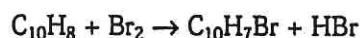
d) 4-metil-2 penteno + hidrógeno.

e) Etileno + agua.



9. Se hacen reaccionar 2,56 g de naftaleno con bromo. El ácido bromhídrico formado reacciona con 12 mL de disolución de sosa 1,0 M. ¿Cuál es el rendimiento de la reacción suponiendo que se forma solo un derivado monobromado?

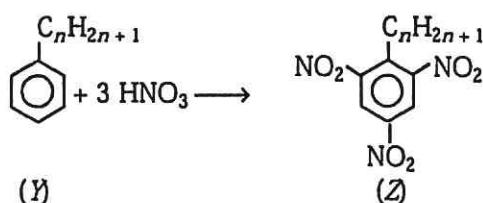
La reacción que tiene lugar es:



El ácido bromhídrico se valora con sosa: $\text{HBr} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$, gastándose $0,012 \text{ L} \times 1,0 \text{ mol/L} = 0,012 \text{ mol}$ de NaOH, y como reacciona mol a mol con el HBr, son 0,012 mol de HBr los formados en la reacción del bromo con el naftaleno.

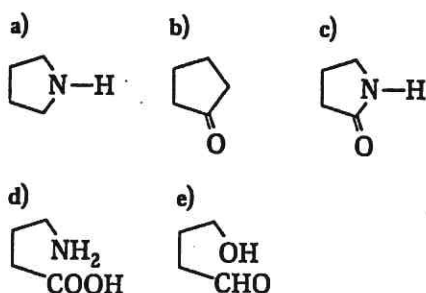
La masa molar del C_{10}H_8 es 128 g. Como de un mol de C_{10}H_8 debe producirse 1 mol de HBr, los 2,56 g de C_{10}H_8 deberían haber producido: $128 \text{ g/1 mol} = 2,56 \text{ g/x}$, $x = 0,02 \text{ mol HBr}$. Puesto que solo se han producido 0,012 mol, el rendimiento de la reacción es: $0,012 \text{ L}/0,02 \text{ L} = x/100$; $x = 60\%$.

10. Un homólogo (o derivado) del benceno, Y, es transformado en el trinitroderivado, Z. Sabiendo que Z contiene 18,5% de nitrógeno, dar el nombre y la fórmula de Y.



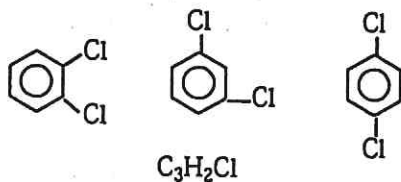
La masa molecular de *Z*, en función del número de carbonos del sustituyente hidrocarbonado, es: $M_r = 14n + 213$. Del total de esta M_r , 42 unidades son de los tres nitrógenos presentes en el trinitroderivado. Puesto que su contenido en nitrógeno es del 18,5%, podemos escribir: $18,5/100 = 42/(14n + 213)$; $n = 1$. El homólogo del benceno, *Y*, es $C_6H_5-CH_3$ y se llama tolueno.

11. Indicar la fórmula molecular y el nombre de los grupos funcionales de las siguientes sustancias:



- a) C_4H_9N , amina.
 b) C_5H_8O , cetona.
 c) C_4H_7NO , amida.
 d) $C_4H_9NO_2$, aminoácido.
 e) $C_4H_8O_2$, hidroxialdehído.

12. Escribir las fórmulas estructurales de los tres isómeros del diclorobenceno. ¿Cuál es su fórmula empírica?



13. Dar la fórmula empírica, la fórmula molecular y la fórmula estructural de los isómeros del butano.

Fórmula empírica: C_2H_5

Fórmula molecular: C_4H_{10}

Fórmulas estructurales posibles:

$CH_3CH_2CH_2CH_3$

$(CH_3)_2CHCH_3$

14. ¿Cuál(es) de los siguientes compuestos tiene(n) isomería *cis-trans*?

- a) $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$.
- b) ClCH=CHCl .
- c) ClCH=CCl_2 .

Solo es posible en b.

15. Entre las moléculas siguientes, indicar las que tienen uno o varios átomos de carbono asimétrico:

- a) $\text{HOH}_2\text{C-CHOH-CHO}$
- b) $\text{HOH}_2\text{C-CHOH-CH}_2\text{OH}$
- c) $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-COOH}$
- d) $\text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{Cl}$
- e) $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-CH-CH}_2\text{-CH}_3$



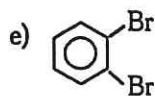
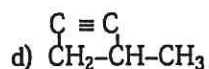
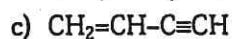
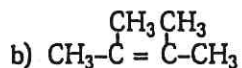
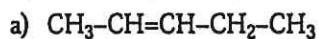
- f) $\text{CH}_3\text{-CHCl-CH-CH}_2\text{-CH}$

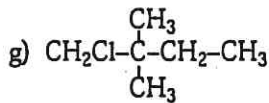


a, c, d, e, f.

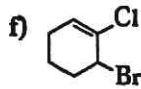
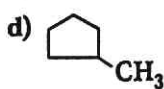
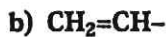
16. Escribir las fórmulas de los siguientes compuestos:

- a) 2-penteno.
- b) 2,3-dimetil-2-buteno.
- c) 1-buten-3-ino.
- d) 3-metil ciclobutino.
- e) *O*-dibromobenceno.
- f) 1,2-dicloro butano.
- g) 1-cloro-2,2-dimetilbutano.





17. Nombrar los siguientes compuestos:



a) 2-metil-1-buteno.

b) Etenilo o vinilo.

c) 1-cloro-4-in-1-penteno.

d) Metil-ciclopentano.

e) 3-metil-1-buteno.

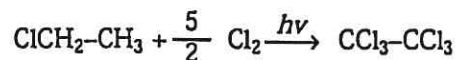
f) 3-bromo-2 -cloro-1-ciclohexeno.

— 18. ¿Cómo se obtendrían monocloroetano y hexacloroetano a partir del etileno? Escribir las ecuaciones.

El monocloroetano puede obtenerse así:



Una vez obtenido el monocloroetano, puede obtenerse el hexacloroetano por reacción con exceso de cloro, en presencia de luz ultravioleta:



19. Haciendo reaccionar 156 g de benceno con cloro se obtienen 294 g de un compuesto sólido y un gas que da humos blancos en presencia de amoníaco. Determinar la fórmula bruta del compuesto obtenido.

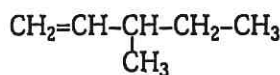
La cantidad de cloro que contiene el compuesto formado es: $294 - 156 = 138$ g.

Los 156 g de benceno son: $156 \text{ g} / 78 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 2 \text{ mol } \text{C}_6\text{H}_6$.

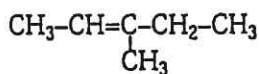
Los 138 g de cloro son: $138 \text{ g} / 71 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 2 \text{ mol } \text{Cl}_2$.

Según los cálculos, se han unido 2 mol de C_6H_6 a 2 mol de Cl_2 ; es decir a 4 mol de Cl, o, lo que es lo mismo, un mol de C_6H_6 a 2 mol de Cl. La fórmula bruta del compuesto sólido es: $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$.

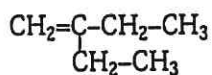
20. Formular y nombrar los tres hidrocarburos con doble enlace, que, mediante la adición de hidrógeno, dan 3-metilpentano.



3-metil-1-penteno

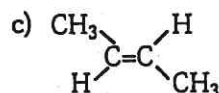
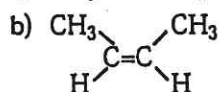


3-metil-2-penteno



2-etil-1-buteno

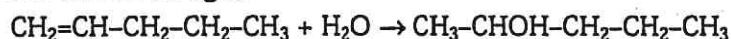
21. A un químico le entregan tres matraces, en cada uno de los cuales hay una etiqueta con la misma fórmula: C_4H_8 . Los espectros infrarrojos de las sustancias que contienen demuestran que son diferentes: *A*, *B* y *C*. Al hidrogenarlas, se producen las sustancias *A'*, *B'* y *C'*, cuyos espectros indican que son iguales. Escribir las fórmulas de todas las sustancias.



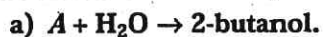
y *A'*, *B'*, *C'* es: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

22. ¿Cómo podría obtenerse un alcohol a partir del 1-penteno? Escribir la ecuación de la reacción.

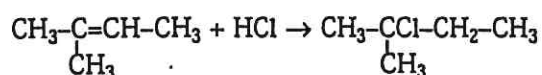
Por adición de agua.



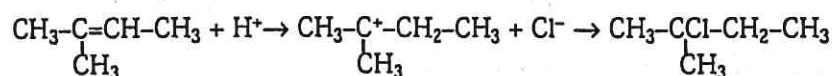
23. Escribir el nombre y la fórmula de los compuestos *A* y *B* sabiendo que:



24. Escribir la reacción del 2-metil-2-buteno con HCl . Describir su mecanismo.



El mecanismo de reacción es:



25. Escribir las reacciones del propeno con:

a) Cloro.

b) Hidrógeno.

c) Cloruro de hidrógeno.

- a) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CH}_3$
 b) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
 c) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_3$

26. 0,020 moles de un alqueno reaccionan con 80 cm³ de disolución 0,50 M de bromo en tetracloruro de carbono en ausencia de luz:

- a) ¿Cuántos dobles enlaces tiene este hidrocarburo?
 b) Si su peso molecular es aproximadamente 110, ¿cuál es su fórmula bruta?
- a) En 80 cm³ de la disolución de bromo 0,50 M hay: 0,080 L × 0,50 mol/L = 0,040 mol de Br₂, es decir, el doble que de alqueno; luego este tiene dos dobles enlaces.
 b) La fórmula general de los alquenos con dos dobles enlaces es: C_nH_{2n-2}. Su masa molecular es 110, y debe cumplirse: 14n - 2 = 110, de donde n = 8. Tiene de fórmula bruta C₈H₁₄.

27. Un hidrocarburo contiene un 85,71% de carbono. Determinar su fórmula empírica o, si se puede, su fórmula molecular. Este hidrocarburo reacciona mol a mol con bromo sin desprendimiento de bromuro de hidrógeno. El compuesto obtenido contiene un 74% de bromo. ¿Cuál es el hidrocarburo? ¿Se puede determinar sin ambigüedad?

Para determinar la fórmula empírica procedemos como en el problema 4:

100 - 85,7 = 14,3 g de H. Hallamos los moles de C y los de H correspondientes:

$85,7 \text{ g} / 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 7,14 \text{ mol C.}$

$14,3 \text{ g} / 1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 14,3 \text{ mol H.}$

Se encuentran en una relación de 1 a 2, así que la fórmula empírica es CH₂ y no podemos saber cuál es la fórmula molecular.

Con esa fórmula empírica y puesto que reacciona mol a mol con Br₂, sabemos que posee un doble enlace, por lo que responde a la fórmula C_nH_{2n}. La fórmula del dibromo derivado será C_nH_{2n}Br₂. Como este último contiene un 74% de bromo, sabiendo que su masa molecular es 14n + 159,8, se puede escribir: 74/100 = 159,8 / (14n + 159,8); n = 4. El hidrocarburo es C₄H₈ y lo hemos determinado sin ambigüedad.

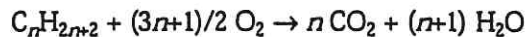
28. Un hidrocarburo no ramificado, A, tiene de fórmula C₆H₁₂. Puede decolorar una disolución de bromo en tetracloruro de carbono y obtenerse a partir de un hidrocarburo B por adición de hidrógeno. La molécula de B tiene un enlace múltiple en el extremo de su cadena.

- a) Escribir las fórmulas de A y B.
 b) Existe un hidrocarburo saturado no ramificado isómero de A. ¿Cuál es?
 c) Dar las fórmulas de dos hidrocarburos no ramificados isómeros de A.

- a) A: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
 B: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
- b) El ciclohexano.
- c) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

29. Se quema totalmente un hidrocarburo saturado, y la relación de masas de CO_2 y H_2O obtenida es 55/27. ¿De qué hidrocarburo se trata?

La reacción de combustión de un hidrocarburo saturado es:

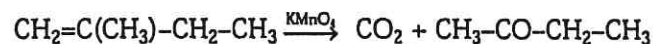
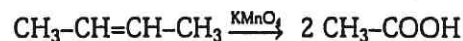


Se puede entonces escribir:

$$\frac{44 \cdot n}{18 \cdot (n+1)} = \frac{55}{27}$$

$n = 5$. Pentano e isómeros.

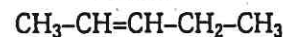
30. Escribir las reacciones de oxidación (con KMnO_4) del buteno y 2-metil-1-buteno.



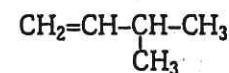
31. Escribir la fórmula semidesarrollada y el nombre I.U.P.A.C. de todos los alquenos isómeros de fórmula C_5H_{10} .



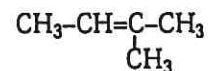
1-penteno



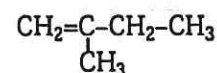
2-penteno



3-metil-1-buteno

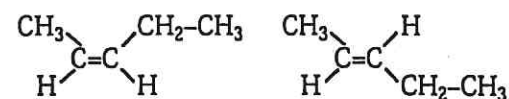


2-metil-2-buteno



2-metil-1-buteno

Además el 2-penteno puede presentarse en forma de isómero *cis* o isómero *trans*.

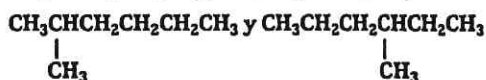
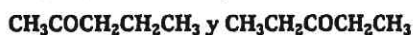


cis-2-penteno

trans-2-penteno

— 32. a) Indicar qué se entiende por isómeros, los distintos tipos de isomería estructural que conoce y en qué consiste cada uno.

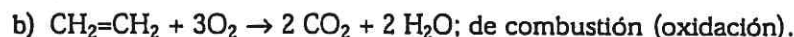
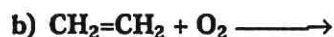
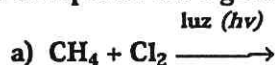
b) ¿Qué tipo de isomería estructural presenta cada una de las siguientes parejas de compuestos?:



a) Ver ap. 11.3.

b) Isomería de función; isomería de posición; isomería de cadena.

— 33. Completar las siguientes reacciones e indicar el tipo al que pertenecen:



34. Una muestra de 9 g de un hidrocarburo gaseoso ocupa un volumen de 3,73 L en condiciones normales, y su análisis elemental da 89% de carbono y el resto de hidrógeno.

a) Calcular la masa molecular y la fórmula molecular del hidrocarburo.

b) Establecer su estructura y formular un isómero suyo. Indicar, estableciendo las reacciones debidamente ajustadas, cómo reaccionaría cada uno de ellos con el hidrógeno en presencia de un catalizador.

a) Con los datos del análisis químico deducimos la fórmula empírica:

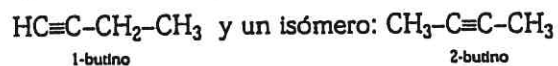
$$\left. \begin{array}{l} \frac{89 \text{ g C}}{12 \text{ g/mol}} = 7.41 \text{ mol C} \\ \frac{11 \text{ g H}}{1 \text{ g/mol}} = 10.9 \text{ mol H} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 1 \text{ mol} \\ 1.5 \text{ mol} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \leftarrow 2 \text{ mol C} \\ \leftarrow 3 \text{ mol H} \end{array} \right\} \text{C}_2\text{H}_3$$

Utilizando la ecuación de los gases perfectos: $pV = \frac{m}{M_m} \cdot R \cdot T$ hallamos la masa molar:

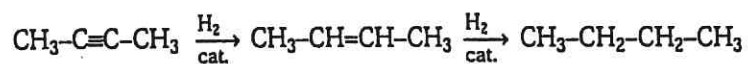
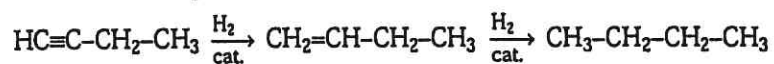
$$1 \text{ atm} \times 3.73 \text{ L} = \frac{9 \text{ g}}{M_m} \times 0.082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 273 \text{ K}$$

$M_m = 54$ g/mol, que es el doble de la masa molar de la fórmula empírica (27 g/mol), por tanto la fórmula molecular es C_4H_6 .

- b) El hidrocarburo responde a la fórmula general de los alquinos con un solo triple enlace. Una posible estructura del mismo sería:



Las reacciones pedidas son:



UNIDAD

12

**FUNCIONES
ORGÁNICAS
OXIGENADAS Y
NITROGENADAS**

0,48 €

Solución a las cuestiones y problemas de final de unidad

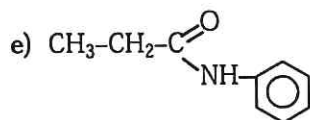
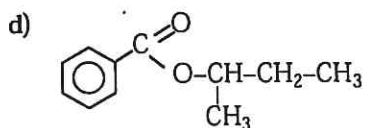
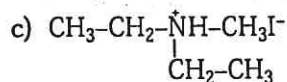
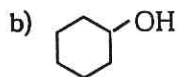
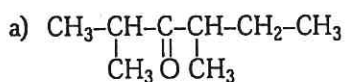
1. Escribir los nombres de los siguientes compuestos:

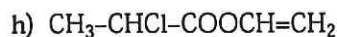
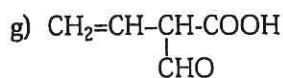
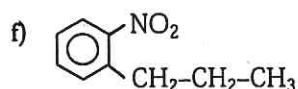
- a) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHO}$
- b) $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{OH}$
- c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$
- d) $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
- e) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCOCH}_2\text{CH}_3$
- f) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCHO}$

- a) 3-metil-butanal.
- b) 1,2-propanodiol.
- c) Fenil-metil-amina.
- d) Ácido 4-bromo-butanoico.
- e) N-etil-propanamida.
- f) 2,4-dioxopentanal.

2. Escribir las fórmulas de los siguientes compuestos:

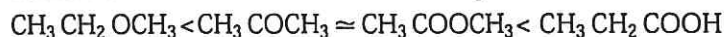
- a) 2,4-dimetil-3-hexanona.
- b) Ciclohexanol.
- c) Yoduro de dietilmetilamonio.
- d) Benzoato de 2-butilo.
- e) *N*-fenilpropanamida.
- f) *o*-nitropropilbenceno.
- g) Ácido 2-formil-3-butenico.
- h) 2-cloropropanoato de vinilo.





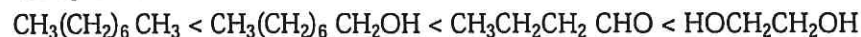
3. Determinar el orden de los puntos de fusión y de ebullición de las siguientes sustancias: acetato de metilo, ácido propiónico, etilmetiléter, acetona. (Escribir las fórmulas).

Teniendo en cuenta lo estudiado en el apartado 12.2:



4. Escribir los siguientes compuestos, ordenados por su solubilidad creciente en agua: butanal, 1-octanol, octano, etilenglicol. (Escribir las fórmulas).

Ver apartado 12.2:

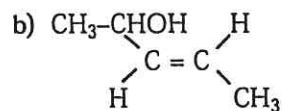
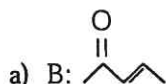


5. La fórmula molecular de un alcohol insaturado ópticamente activo, A, es $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$. Se sabe que A se oxida fácilmente para dar *trans*-3-penten-2-ona (B) y que la deshidratación de A con H_2SO_4 da 1,3-pentadieno (C).

a) Dibujar los esqueletos de las sustancias B y C.

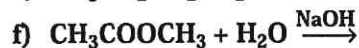
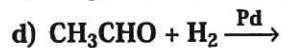
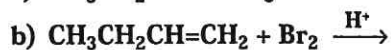
b) Identificar y nombrar el compuesto A.

c) ¿Existe algún carbono asimétrico en este compuesto A?



c) El C2 es asimétrico por estar unido a cuatro sustituyentes diferentes.

6. Completar las siguientes reacciones:



- a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3 \xrightarrow{\text{KMnO}_4} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$
 b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{H}^+} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}$
 c) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 d) $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pd}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
 e) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{Cl}^-$
 f) $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{OH}$

7. El alcohol etílico reacciona con un ácido monocarboxílico lineal dando un éster que contiene 27,6% de oxígeno. Dar la fórmula del éster.

La fórmula general del éster es $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ y su masa molecular: $14n + 32$. De esta masa 32 unidades son de oxígeno. Así pues:

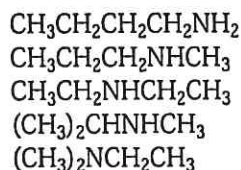
$$32/(14n + 32) = 27,6/100; n = 6. \text{ La fórmula del éster es: } \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$$

8. Se pide:

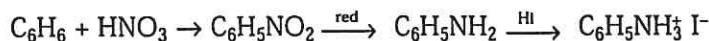
- a) Escribir la fórmula general de una monoamina primaria y expresar en función de n el porcentaje de nitrógeno.
 b) 15 g de una amina de ese tipo contiene 2,9 g de nitrógeno. ¿Cuál es su fórmula bruta? Escribir las fórmulas estructurales de los isómeros que respondan a la fórmula bruta.

a) La fórmula es: $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}$ y su $M_r = 14n + 17$.
 Por tanto: $\% \text{N} = 14 / (14n + 17)$.

b) $14/(14n + 17) = 2,9/15; n = 4$. La fórmula bruta es $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$, y las estructurales:

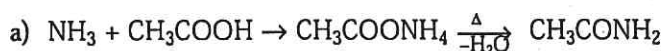


9. Tenemos nitrobeneno y queremos obtener yoduro de anilino, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{I}^-$. ¿Cómo puede conseguirse? Escribir las reacciones.



10. Se hace burbujear amoníaco a través de una disolución de ácido acético 4 M hasta alcanzar el punto de equivalencia. Se elimina el agua de la disolución calentando moderadamente y se obtienen 46,2 g de un compuesto iónico A. Calentando este a 210 °C, se obtiene el compuesto B.

- a) Identificar A y B.
 b) ¿Qué volumen de disolución de ácido acético se gastó?
 c) ¿Qué cantidad de B se obtuvo?



Los compuestos A y B son, respectivamente, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ y CH_3CONH_2 .

b) Se han formado $46,2 \text{ g} / 77 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,6 \text{ mol}$ de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ a partir de $0,6 \text{ mol}$ de CH_3COOH .

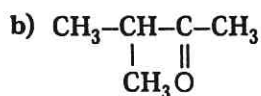
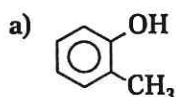
Se gastaron: $4 \text{ mol CH}_3\text{COOH} / 1 \text{ L} = 0,6 \text{ mol} / x$; $x = 0,150 \text{ L} = 150 \text{ cm}^3$ de disolución de CH_3COOH .

11. Dadas las siguientes fórmulas moleculares, indicar si cada uno de los compuestos podría ser un alcohol, un éter, un aldehído, una cetona o un ácido (escribir las fórmulas estructurales).

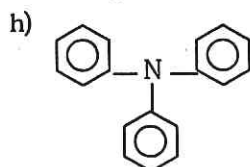
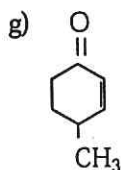
- a) CH_4O
- b) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
- c) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$
- d) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
- e) CH_2O

- a) Alcohol, CH_3OH .
- b) Alcohol o éter, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ o $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$.
- c) Ácido, CH_3COOH .
- d) Aldehído o cetona, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ o CH_3COCH_3 .
- e) Aldehído, HCHO .

12. Escribir los nombres o las fórmulas de cada uno de los siguientes compuestos:



- c) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CN}$.
- d) Pentanoato de etilo.
- e) Ácido 2-metilpentanoico.
- f) *N*-metil-2-metilpropanamida.
- g) 4-metil-2-ciclohexenona.
- h) Trifenilamina.
- a) *o*-metilfenol.
- b) 3-metil-butanona.
- c) Pentanonitrilo.
- d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$
- e) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$
- f) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CONHCH}_3$

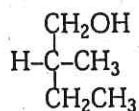


13. Indicar cuál(es) de los siguientes compuestos tendrá isomería óptica:

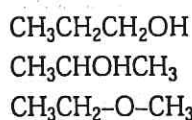
- Propanal.
- Benceno.
- Etil-metil-amina.
- 2-metil-1-butanol.
- 1,2,3-propanotriol.
- 3-metil-pentano.

(Escribir las fórmulas para apreciar mejor lo requerido).

a) Es el único que presenta quiralidad al poseer un carbono asimétrico (C2):



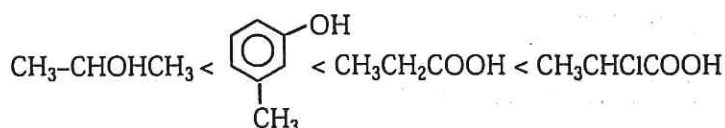
14. Hay dos alcoholes y un éter con la misma fórmula molecular: $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$.
¿Cuáles son? Escribir sus fórmulas.



15. El éter dietílico y el 1-butanol son dos compuestos que presentan la misma fórmula empírica, pero sus puntos de ebullición son, respectivamente, $34,5^\circ\text{C}$ y 117°C . ¿Cómo se explica esta diferencia?

En el 1-butanol pueden formarse enlaces de hidrógeno entre sus moléculas que no pueden formarse en el éter, de ahí que el alcohol presente p.e. más elevado.

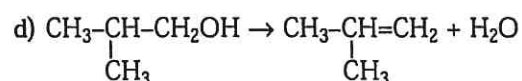
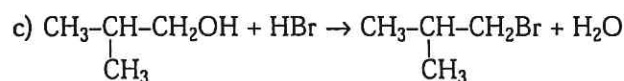
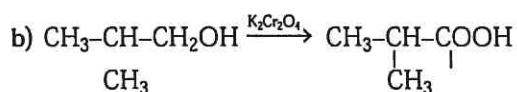
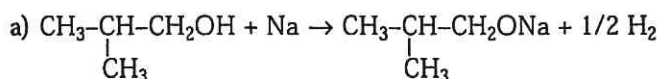
16. Ordenar los siguientes productos de acuerdo con su acidez creciente:
m-metilfenol, isopropanol, ácido propanoico, ácido 2-cloropropanoico.
(Escribir las fórmulas).



17. Se toman diversas proporciones de metil-1-propanol y se someten a los siguientes tratamientos:

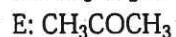
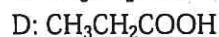
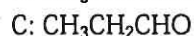
- Acción de sodio.
- Ebullición prolongada con dicromato potásico en medio ácido.
- Destilación con HBr.
- Paso en estado de vapor sobre porcelana caliente (catalizador de deshidratación).

Escribir las fórmulas de todos los productos que resultan.

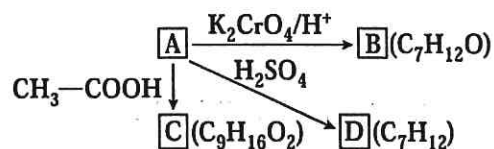


18. Tenemos cinco productos, *A*, *B*, *C*, *D* y *E*, de los que se sabe que sus moléculas contienen carbono (tres átomos todas), hidrógeno y oxígeno. Entre ellos hay dos alcoholes. Se efectúa una oxidación con dicromato en medio ácido, y *A* da *C* o *D*, mientras que *B* da *E*. Para mayor seguridad, se averigua con el reactivo Tollens que *C* es reductor. Escribir las fórmulas de los cinco productos.

A y *B* deben ser los alcoholes. *C* debe ser un aldehído, pues es reductor, en tanto que *D* debe ser un ácido, puesto que procede de *A*, que debe ser un alcohol primario por haber producido también a *C*. *E* debe ser una cetona procedente de un alcohol secundario, *B*. Como todos ellos tienen 3 C, las fórmulas son:



19. El *cis*-2-metilciclohexanol (compuesto *A*) se puede transformar en las sustancias *B*, *C* y *D* (cuyas fórmulas moleculares se indican entre paréntesis), con los reactivos indicados en las flechas:

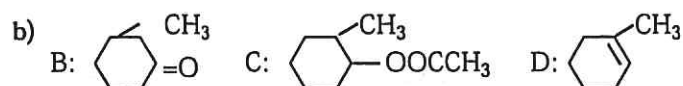


a) Indicar el tipo de reacción en cada una de las tres transformaciones (adición, eliminación, oxidación, reducción, ácido-base, esterificación, sustitución...).

b) Formular y nombrar los compuestos B, C y D.

Nota: El hecho que sea A el isómero *cis* no influye en el resultado.

a) A → B, oxidación;
A → C, esterificación;
A → D, eliminación;



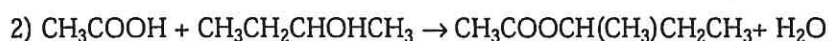
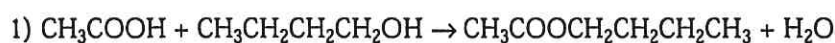
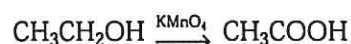
20. ¿Cómo podría obtenerse el compuesto 1,2-dibromobutano a partir de 1-butanol?



21. A partir únicamente de etanol, 1-butanol y 2-butanol, ¿cómo podrían obtenerse dos ésteres isómeros de fórmula $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$?

Escribir las ecuaciones.

Por oxidación del etanol se obtiene ácido acético y haciéndolo reaccionar, independientemente, 1) con 1-butanol y 2) con 2-butanol, se forman dos ésteres isómeros, el etanoato de butilo, y el etanoato de 1-metilpropilo. Las reacciones son:

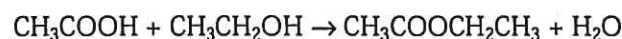


22. Se introducen en un matraz 5,00 moles de etanol y 1,00 mol de ácido etanoico. Se calienta a reflujo durante un mes.

El contenido del matraz es entonces vertido en agua helada y valorado con una disolución de sosa 0,100 M, gastándose 200 cm^3 .

¿Cuál es la cantidad en moles de cada sustancia en el punto de equilibrio?

Se produce la reacción:



Al valorar el ácido acético sobrante, se gastan $0,200 \text{ L} \times 0,100 \text{ mol/L} = 0,02 \text{ mol}$ de NaOH; por lo tanto, puesto que reaccionan mol a mol, sobran 0,02 mol de CH_3COOH . Como había 1,00 mol, reaccionaron 0,98 mol de CH_3COOH , lo que significa que se formaron 0,98 mol de $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ y 0,98 mol de H_2O . Por otra parte, se utilizaron 5,00 moles de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ y han reaccionado 0,98 quedando sin reaccionar 4,02 mol de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

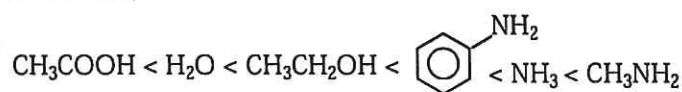
23. ¿Cuál es la masa de etanol ($d = 0,8 \text{ g/cm}^3$) contenida en 1 hL de un vino de 8°? Si se oxida en presencia del aire, ¿qué cantidad de ácido acético se obtendrá? ¿Cuál será la concentración del vinagre así obtenido?

1 hL = 100 L, de los cuales 8 L, es decir, el 8% en volumen (8°) es alcohol etílico, de masa: $m = V \cdot d = 8 \cdot 10^3 \text{ cm}^3 \times 0,8 \text{ g/cm}^3 = 6,4 \cdot 10^3 \text{ g} = 6,4 \text{ kg}$.

De un mol de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ($M_m = 46 \text{ g}$), se obtiene un mol de CH_3COOH ($M_m = 60 \text{ g}$), luego: $46 \text{ g CH}_3\text{CH}_2\text{OH} / 60 \text{ g CH}_3\text{COOH} = 6,4 \text{ kg} / x$; $x = 8,3 \text{ kg CH}_3\text{COOH}$.

Los 8,3 kg son 140 mol; por tanto, la concentración molar será: $140 \text{ mol} / 100 \text{ L} = 1,4 \text{ M}$.

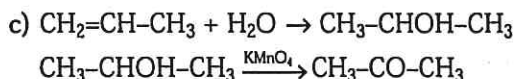
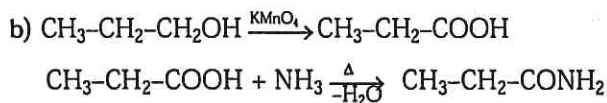
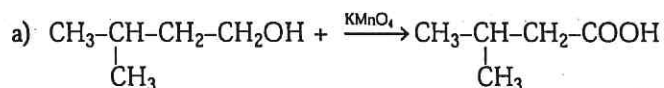
24. Ordenar los siguientes compuestos conforme a su basicidad creciente: amoníaco, metilamina, anilina, ácido acético, etanol, agua. (Escribir las fórmulas.)



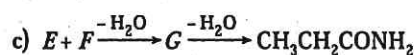
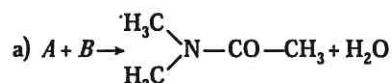
(Ver apartados 12.2 y 12.4)

25. Escribir las reacciones que permiten obtener los siguientes compuestos (a veces es necesaria más de una etapa):

- a) Ácido 3-metilbutanoico a partir de un alcohol.
 b) Propanamida a partir de 1-propanol.
 c) Propanona a partir de un alqueno.



26. Completar las siguientes reacciones escribiendo las fórmulas de las sustancias marcadas con A, B, C, D, E, F, G, J, K.



- A: $\text{CH}_3\text{-NH-CH}_3$
 B: CH_3COOH
 C: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$
 D: H_2O
 E: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
 F: NH_4OH
 G: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONH}_4$
 I: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$
 K: HI

27. Un ácido carboxílico *A* reacciona con un alcohol secundario *B*, y produce un éster $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$. El ácido *A* reacciona con dimetilamina, y da una amida *D*, $\text{C}_4\text{H}_9\text{ON}$. Escribir las fórmulas estructurales de *A*, *B*, *C* y *D*.

- A: CH_3COOH
 B: $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$
 C: $\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$
 D: $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$

28. Una amina tiene de fórmula bruta $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$.

a) ¿Cuáles son las fórmulas estructurales posibles?

b) Se la hace reaccionar con yoduro de metilo en exceso, y se forma un ion amonio cuaternario de fórmula $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}^+$. ¿Cuál es la amina?

- a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ y CH_3NHCH_3 .
 b) CH_3NHCH_3 . Puesto que da la reacción:

$$\text{CH}_3\text{NHCH}_3 + 2\text{CH}_3\text{I} \rightarrow (\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{I}^- + \text{HI}$$

29. 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 (Cu^{2+}) un precipitado de Cu_2O .

Al pasar vapor de *A* sobre sílice caliente, se forma un producto *C* (C_4H_8), que reacciona con HI para formar *D* ($\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$).

D, por hidrólisis y oxidación posterior, da origen a *E*, que precipita con 2,4-dinitrofenilhidracina, pero no con la disolución de Fehling. Dar los nombres y fórmulas estructurales de *A*, *B*, *C*, *D* y *E*.

- A: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
 B: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$
 C: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
 D: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHICH}_3$
 E: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$

30. a) Escribir las fórmulas (semidesarrolladas) de los siguientes compuestos:

a1) 3-metil-1-clorobutano.

a2) 3-metil-1-pentino.

a3) metil-2-propanol.

a4) 2,4-pentanodiona.

b) Utilizando algunos de los compuestos anteriores, escribir un ejemplo de reacción de:

b1) Sustitución.

b2) Eliminación.

b3) Adición.

a) $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_3$;

3-metil-1-clorobutano

$\text{CH}\equiv\text{C-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_3$;

3-metil-1-pentino

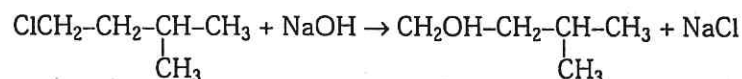
$\text{CH}_3\text{-COH(CH}_3\text{)-CH}_3$;

metil-2-propanol

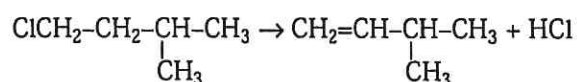
$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-CH}_3$;

2,4-pentanodiona

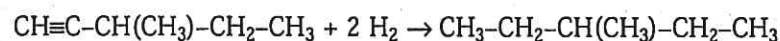
b) De sustitución:



De eliminación:



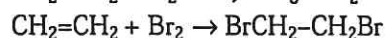
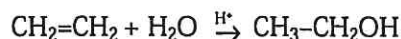
De adición:



31. a) El etanol y el 1,2-dibromoetano pueden obtenerse a partir del mismo compuesto. Indicar de qué compuesto se trata y las reacciones que nos llevan a la obtención de esos compuestos químicos.

b) Formular la reacción que se produce al calentar propanoato de etilo en medio acuoso acidulado, nombrando los productos obtenidos. ¿Por qué se utiliza el medio ácido?

a) Partiendo de eteno



b) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOCH}_2\text{-CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH} + \text{CH}_2\text{OH-CH}_3$

Acido propanoico

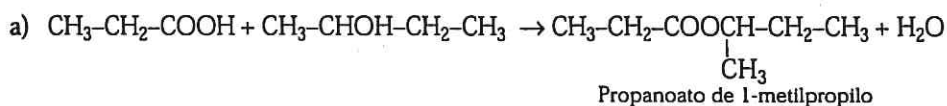
Etanol

Los protones, H^+ , actúan como catalizadores

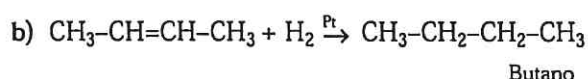
32. Escribir las siguientes reacciones orgánicas, nombrando el producto principal de cada una de ellas e indicando a qué tipo de reacciones pertenecen:

a) **Ácido propanoico con el 2-butanol.**

b) **2-buteno con hidrógeno en presencia de platino como catalizador.**



Es una reacción de *esterificación*



Es una reacción de *adición*

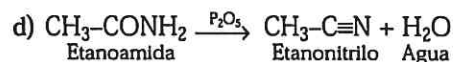
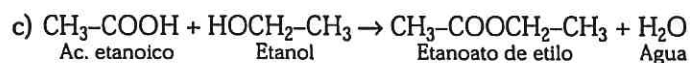
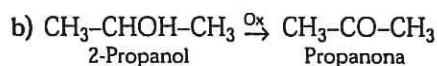
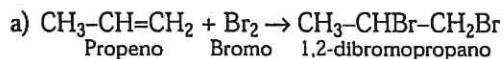
33. Escribir, nombrando reactivos y productos, las ecuaciones correspondientes a las siguientes reacciones:

a) **Adición de un halógeno a un alqueno.**

b) **Oxidación suave de un alcohol secundario.**

c) **Esterificación.**

d) **Deshidratación de una amida.**



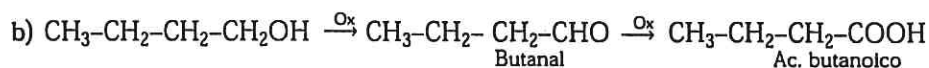
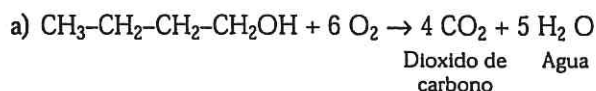
34. Escribir las reacciones y nombrar los productos obtenidos a partir del 1-butanol:

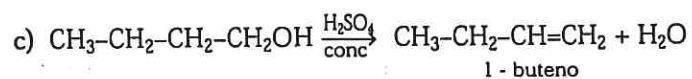
a) **Por combustión.**

b) **Por oxidación suave.**

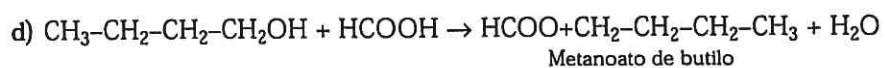
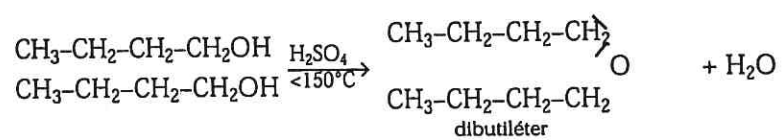
c) **Por deshidratación.**

d) **Por reacción con el ácido metanoico.**





Hay otra posibilidad, una deshidratación intermolecular:



PRUEBA DE ACCESO A LA UNIVERSIDAD

CAPÍTULOS 11 y 12: QUÍMICA ORGÁNICA

1. Escribe las fórmulas de los siguientes compuestos:
- a) a₁) 1,2,3-propanotriol;
a₂) 1,2-dibromoetano;
a₃) Propanoamida
 - b) Indica los grupos funcionales de cada uno de ellos
 - c) ¿Presenta alguno isomería cis-trans? Razona la contestación. En caso afirmativo escribe los posibles isómeros.
Rta.: CH₂OH-CHOH-CH₂OH; BrCH=CHBr; CH₃-CH₂-CONH₂; a₂ cis,trans (P.A.U.)
2. Escribe:
- a) Un hidrocarburo alifático saturado que presenta isomería de cadena.
 - b) Un alcohol que presenta isomería de posición.
 - c) Un ejemplo de isomería de función
 - d) Un aldehído que presenta isomería óptica
 - e) Un ejemplo de isomería geométrica
- Formula en cada caso los dos isómeros y nómbralos. (P.A.U.)
3. a) Formular:
- 3-cloropentano;
Acido 3-bromo-2-cloropentanoico;
Acido 2-hidroxibutanoico.
- b) ¿Cuáles pueden ser ópticamente activos?. Razónelo. (P.A.U. Jun 93)
4. Escribir y nombrar un ejemplo de cada uno de los siguientes compuestos orgánicos:
- a) amina primaria;
 - b) Derivado halogenado;
 - c) Fenol;
 - d) Éster;
 - e) Ácido;
 - f) Alcohol;
 - g) Amina secundaria;
 - h) Amida;
 - i) Éter;
 - j) Cetona.
- (P.A.U. Sep 93)
5. Considere la molécula de acetileno: (C₂H₂)
- a) ¿Qué tipo de hibridación asignaría al átomo de carbono en el mencionado compuesto?
 - b) ¿Cuántos enlaces de tipo σ y cuántos de tipo π presenta la molécula?
¿Qué tipo de reacción química tendría lugar entre esta especie e hidrógeno molecular?
(P.A.U.)
6. a) Escribir la fórmula del metil-1-propanol. Formular y nombrar tres isómeros suyos: uno de posición, otro de cadena y otro de función.
b) Representar las estructuras de Lewis indicando la geometría molecular y el momento dipolar de las siguientes moléculas: H₂S; CCl₄ y BeCl₂.
(P.A.U. Sep 96)

-
7. ¿Cuál o cuáles de los siguientes compuestos pueden ser ópticamente activos? Razónelo.
a) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{CH}_3$
b) $\text{CH}_3\text{-CHBr-CHCl-COOH}$
c) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHOH-COOH}$
(P.A.U. Sep 99)
8. Formule y señale los átomos de carbono asimétricos existentes en las moléculas siguientes:
a) 3-metil-2-butanona b) Ácido 2-propenoico c) 2,3-butanodiol d) 2,5-dimetil-3-hepteno
Razone las respuestas. (P.A.U. Jun 98)
9. a) Formule:
2-metil-2-pentenal; 2-cloro-1-buteno; propanoamida; fenil-metil-cetona
b) Nombre:
 $\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3$; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ $\text{CH}_3\text{-CHBr-CH}_3$; $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$
c) Señale los posibles carbonos asimétricos de los compuestos de los apartados (a) y (b), **razonando** la respuesta..
(P.A.U. Jun 97)
10. a) Formule y nombre todas las cetonas saturadas posibles de cinco átomos de carbono.
b) Indique los distintos tipos de isomería que presentan entre ellas. **Razone** la respuesta.
(P.A.U. Jun 99)

UNIDAD

10

**FORMULACIÓN
Y
NOMENCLATURA**

PRUEBA DE ACCESO A LA UNIVERSIDAD

FORMULACIÓN Y NOMENCLATURA

- 1.- Formule o nombre los siguientes compuestos: a) Sulfuro de hidrógeno b) Nitrito de plata c) Clorobenceno d) $Mn(OH)_2$ e) H_2SeO_3 f) CH_3CHOH
- 2.- Formule o nombre los siguientes compuestos: a) Óxido de cromo (III) b) Fosfato de calcio c) Ácido benzoico d) $BaSO_4$ e) KNO_3 f) CH_3CH_2OH
- 3.- Formule o nombre los compuestos siguientes: a) Sulfato de sodio b) Hidróxido de cobalto (II) c) 4-Metil-2-hexeno d) $Fe(NO_3)_3$ e) SbI_3 f) CH_3COCH_3
- 4.- Formule o nombre los siguientes compuestos: a) Hidróxido de hierro (III) b) Sulfato de potasio c) Ciclohexano d) $BaCO_3$ e) H_2O_2 f) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - Cl_2$
- 5.- Formule o nombre los compuestos siguientes: a) Peróxido de bario b) ácido clórico c) 1,2- etanodiol d) MnI_2 e) $FeSO_4$ f) $CH \equiv CH$.
- 6.- Formula o nombra los siguientes compuestos: a) Clorato de hierro (II) b) Fluoruro de plata c) 2,5-Dimetilhexano d) HIO e) Cu_2O f) $CH_2=CHCH(CH_3)_2$
- 7.- Formule o nombre los compuestos siguientes: a) Peróxido de litio b) Ácido cloroso c) 3-Metilhexano d) NaH_2PO_4 e) $CuBr_2$ f) $CH_3-CHI-CH_3$
- 8.- Formule o nombre los compuestos siguientes: a) Cromato de plata, b) Hidróxido de cadmio, c) Metilbenceno, d) NO_2 , e) $SiCl_4$, f) CH_3CHO .
- 9.- Formule o nombre los siguientes compuestos: a) Cromato de estaño (IV) b) Fluoruro de vanadio (III) c) p- Nitrofenol d) NaH_2PO_4 e) Tl_2O_3 f) $CH_3CH = CHCH_2CH_3$
- 10.- Formule o nombre los compuestos siguientes: a) Pentasulfuro de diarsénico b) Hidrogenocarbonato de potasio c) Ácido 2-hidroxibutanoico d) $Ca(ClO)_2$ e) N_2O_5 f) CH_3COCH_3
- 11.- Formule o nombre los compuestos siguientes: a) Cloruro de amonio b) Hidróxido de calcio c) 2-Metil-2-buteno d) H_2O_2 e) $BaSO_4$ f) $HCOOH$

12.- Formule o nombre los siguientes compuestos: a) Hidróxido de platino (IV)
b) Dióxido de azufre c) Propeno d) KMnO_4 e) CsHSO_3 f) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$

13.- Formule o nombre los compuestos siguientes: a) Óxido de cromo (III)
b) Nitrato de magnesio c) Ácido benzoico d) HgS e) H_3BO_3 f) CHCl_3

14.- Formule o nombre los compuestos siguientes: a) Hidróxido de bario b) Óxido de platino (IV) c) Ácido 2-metilbutanoico d) $\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2$ e) H_2S f) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

15.- Formule o nombre los compuestos siguientes: a) Cianuro de potasio,
b) Bromuro de plata, c) 1,2 - Dimetilciclohexano, d) Na_2SO_3 , e) BaO_2 , f) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$

16.- Formule o nombre los siguientes compuestos: a) Sulfuro de cobre(II)
b) Hidróxido de níquel(III) c) Metilbenceno (Tolueno) d) Cl_2O e) CaHPO_4
f) $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CO-CH}_3$

17.- Formule o nombre los compuestos siguientes: a) Bromuro de magnesio
b) Sulfato de estaño(II) c) Etilmetilamina d) HIO_3 e) AgCl f) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3$

18.- Formule o nombre los siguientes compuestos: a) Ácido nítrico b) Óxido de cromo(III) c) Ácido butanoico d) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e) PbO_2 f) $\text{CH}_2\text{CH-COOH}$

