



Química 2 BACHILLERATO

Biblioteca del profesorado
SOLUCIONARIO

El Solucionario de **Química** para 2.º de Bachillerato es una obra colectiva concebida, diseñada y creada en el departamento de Ediciones Educativas de Santillana, dirigido por **Enric Juan Redal**.

En su realización han intervenido:

Cristina Guardia Villarroel
Ana Isabel Menéndez Hurtado
Fernando de Prada P. de Azpeitia

EDICIÓN

David Sánchez Gómez

DIRECCIÓN DEL PROYECTO

Rocío Pichardo Gómez



Proyecto **La Casa del Saber**

Santillana

Presentación



Además de responder a las cuestiones básicas del programa de Química para segundo de bachillerato, el texto de Santillana pretende dar una respuesta a los conocimientos necesarios para superar con éxito las pruebas de selectividad. Es por esto que casi la totalidad de las cuestiones y ejercicios seleccionados se incluyen dentro de las pruebas de selectividad de todo el territorio nacional.

Índice

Tema 0	Repaso de química	5
Tema 1	Estructura atómica de la materia	33
Tema 2	Sistema periódico	57
Tema 3	Enlace químico	79
Tema 4	Termoquímica	121
Tema 5	Cinética	163
Tema 6	Equilibrio químico	193
Tema 7	Reacciones ácido-base	231
Tema 8	Reacciones de transferencia de electrones	287
Tema 9	Química orgánica	321
Anexos	Formulación inorgánica Formulación orgánica Sistema periódico de los elementos	353

Repaso de química

PRESENTACIÓN

- Este tema pretende ser un repaso de lo que los alumnos llevan estudiando desde 3.º ESO en lo relativo a los cálculos con sustancias químicas. Para ello es muy importante que estén familiarizados con el lenguaje químico, la formulación y la nomenclatura de compuestos, tanto inorgánicos como orgánicos, por lo que, si es necesario, deberán consultar los apéndices.
- Se debe insistir en la importancia que tiene el manejo de toda la química básica a la hora de enfrentarse al resto de temas que componen este curso tan intenso de 2.º de Bachillerato, especialmente los cálculos de masa y cantidad de sustancia de sustancias químicas en cualquier estado, ya que se necesitan en todos los cálculos estequiométricos de una reacción química.

OBJETIVOS

- Relacionar los cálculos relativos a la masa, mol, número de moléculas y átomos de una especie química.
- Conocer la diferencia entre fórmula empírica y molecular, y saber hallarlas.
- Saber relacionar y calcular todas las variables relativas a los gases y mezclas de gases.
- Conocer las diferentes formas de expresión de la concentración en disoluciones y saber calcularlas.
- Realizar cálculos cuantitativos de la reactividad en química (estequiometría) utilizando factores de conversión.
- Resolver problemas de estequiometría que incluyan reactivos y productos en fase gaseosa y en disolución.

CONTENIDOS

Conceptos

- Relaciones entre masa, mol, número de átomos, moléculas e iones de una especie química.
- Determinación de fórmulas empíricas y moleculares.
- Gases y mezclas de gases. Variables que intervienen en cálculos con gases. Relaciones cuantitativas en gases y mezclas de gases.
- Disoluciones. Expresión de la concentración en disoluciones. Mezclas. Diluciones.
- Estequiometría. Reactivos o productos gaseosos o en disolución. Reactivos impuros. Reactivo limitante.

Procedimientos, destrezas y habilidades

- Cálculo de la fórmula empírica de una sustancia orgánica e inorgánica.
- Determinación de la fórmula molecular de una sustancia conociendo determinados datos físico-químicos.
- Cálculo de las variables que definen un gas a través de la ecuación de los gases ideales.
- Determinación de la presión parcial de un gas y su fracción molar en mezclas gaseosas ideales.
- Expresión de la concentración de una disolución utilizando diferentes variables.
- Cálculo de la molaridad de una disolución comercial conociendo su densidad y la riqueza de la misma.
- Realización de cálculos cuantitativos en reacciones químicas con sustancias gaseosas, en disolución y en mezclas de gases.
- Determinación del reactivo limitante y su aplicación en estequiometría.
- Utilización de factores de conversión en todos los cálculos anteriores.

Actitudes

- Valoración de la importancia de manejar los conceptos básicos de química para iniciar con garantías su estudio más profundo.
- Reconocimiento de la necesidad de formular y nombrar correctamente todos los compuestos estudiados para poder después ajustar reacciones químicas y realizar cálculos estequiométricos.
- Reflexión sobre los problemas de estequiometría y sobre la necesidad de enfrentarse a ellos de forma razonada y no mecánica.

EDUCACIÓN EN VALORES**1. Educación del consumidor**

Resaltar la importancia de que los alumnos y alumnas relacionen el tanto por ciento en volumen de una disolución con el número de grados de una bebida alcohólica para que sean conscientes de la cantidad de alcohol que se ingiere al tomar una copa, y cómo afecta a la salud y al desempeño de tareas importantes, como conducir.

CRITERIOS DE EVALUACIÓN

1. Calcular la masa y el número de moles de una sustancia química.
2. Diferenciar entre número de moles de moléculas y átomos para una sustancia química.
3. Hallar la fórmula empírica de una sustancia y determinar, a partir de ella, la fórmula molecular.
4. Calcular el número de moles, la masa, el volumen y la presión de un gas.
5. Determinar la presión parcial de un gas y su fracción molar en una mezcla de gases.
6. Expresar la concentración de una disolución de todas las formas conocidas.
7. Calcular la molaridad de una disolución comercial.
8. Determinar las cantidades de sustancias (sólidas, líquidas, gaseosas o en disolución) que reaccionan y se obtienen en las reacciones químicas.
9. Hallar el reactivo limitante de una reacción química.

Repaso de química

1. ¿Dónde habrá mayor número de átomos, en 1 mol de metanol o en 1 mol de ácido metanoico (ácido fórmico)?

Si tenemos en cuenta las fórmulas químicas de ambos compuestos, se puede ver directamente que:

1 mol de metanol, CH_3OH , contiene: $6 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}$ átomos

1 mol de ácido metanoico, $\text{H}-\text{COOH}$, contiene: $5 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}$ átomos

Por tanto, tendrá mayor número de átomos el mol de metanol.

2. ¿En cuál de los tres recipientes siguientes hay mayor número de átomos de oxígeno?

a) Una probeta con 8 mol de ácido sulfúrico.

b) Un reactor con un kilogramo y medio de dicromato de potasio.

c) Un globo con $1,059 \cdot 10^{26}$ átomos de dióxido de carbono.

Se calcula con factores de conversión:

$$\begin{aligned} \text{a) } 8 \text{ mol } \cancel{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas } \cancel{\text{H}_2\text{SO}_4}}{1 \text{ mol } \cancel{\text{H}_2\text{SO}_4}} \cdot \frac{4 \text{ átomos}}{1 \text{ molécula } \cancel{\text{H}_2\text{SO}_4}} &= \\ &= 1,92 \cdot 10^{25} \text{ átomos O} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{b) } 1500 \text{ g } \cancel{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot \frac{1 \text{ mol } \cancel{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{294,2 \text{ g } \cancel{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas } \cancel{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{1 \text{ mol } \cancel{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} \cdot \\ \cdot \frac{7 \text{ átomos}}{1 \text{ molécula } \cancel{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} &= 2,15 \cdot 10^{25} \text{ átomos O} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{c) } 1,059 \cdot 10^{26} \text{ átomos } \cancel{\text{CO}_2} \cdot \frac{1 \text{ molécula } \cancel{\text{CO}_2}}{3 \text{ átomos } \cancel{\text{CO}_2}} \cdot \frac{2 \text{ átomos O}}{1 \text{ molécula } \cancel{\text{CO}_2}} &= \\ &= 7,06 \cdot 10^{25} \text{ átomos O} \end{aligned}$$

Hay mayor número de átomos de oxígeno en el CO_2 .

3. El tetrahidrocannabinol (THC) es una sustancia tóxica. Con muy poca cantidad ($2,5 \cdot 10^{-5} \text{ g}$) se produce una intoxicación. La fórmula molecular del mismo es $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{O}_2$.

a) ¿Cuántos moles de THC representan esos $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ g}$?

b) ¿Cuántas moléculas representan?

Se calcula con factores de conversión:

$$\text{a) } 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ g } \cancel{\text{THC}} \cdot \frac{1 \text{ mol THC}}{317 \text{ g } \cancel{\text{THC}}} = 7,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol THC}$$

$$\begin{aligned} \text{b) } 7,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol } \cancel{\text{THC}} \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas THC}}{1 \text{ mol } \cancel{\text{THC}}} &= \\ &= 4,7 \cdot 10^{16} \text{ moléculas THC} \end{aligned}$$

4. Razona:

- a) ¿Qué volumen es mayor, el de un mol de nitrógeno o el de un mol de oxígeno, ambos medidos en las mismas condiciones de presión y temperatura?
- b) ¿Qué masa es mayor, la de un mol de nitrógeno o la de uno de oxígeno?
- c) ¿Dónde hay más moléculas, en un mol de nitrógeno o en uno de oxígeno?

(Andalucía, 2007)

El nitrógeno gaseoso es N_2 , y el oxígeno gaseoso es O_2 , y están medidos en las mismas condiciones de P y T . Según la hipótesis de Avogadro: volúmenes de gases distintos, medidos en las mismas condiciones de P y T , contienen el mismo número de partículas (y, por tanto, la misma cantidad de sustancia en moles).

- a) Al estar medidos en las mismas condiciones de P y T , y contener el mismo número de moles, viendo la ecuación de los gases ideales nos damos cuenta de que el volumen tiene también que ser el mismo, ya que R es una constante.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P}$$

- b) La masa de 1 mol de gas dependerá de la masa molar de cada uno de ellos: $Mm(N_2) = 28 \text{ g/mol}$ y $Mm(O_2) = 32 \text{ g/mol}$; por tanto, habrá más masa en el mol de O_2 .
- c) Por el primer razonamiento es evidente que el número de moléculas es el mismo en los dos gases, al estar en las mismas condiciones de P y T .

5. Determinar la densidad del dióxido de azufre gaseoso en c.n. y a 750 mm Hg y 50 °C.

Para el primer cálculo utilizamos la ecuación de los gases ideales en c.n. (1 atm y 273 K), siendo el gas SO_2 :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T, \text{ como } n = \frac{m}{Mm} \text{ y } \rho = \frac{m}{V},$$

$$\text{sustituyendo y colocando} \rightarrow P \cdot Mm = \rho \cdot R \cdot T$$

La densidad será:

$$\rho = \frac{P \cdot Mm}{R \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 273 \text{ K}} = 2,86 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Utilizamos la ecuación de los gases ideales en las condiciones dadas, $P = 750 \text{ mm Hg}$ (0,987 atm) y $T = 323 \text{ K}$:

$$\rho = \frac{P \cdot Mm}{R \cdot T} = \frac{0,987 \text{ atm} \cdot 64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 323 \text{ K}} = 2,38 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Repaso de química

6. Calcular la masa molecular de un gas si 32 g del mismo ocupan un volumen de 6756 mL a una presión de 3040 mm Hg y 57 °C.

Utilizando la ecuación de los gases ideales, en las condiciones dadas, $V = 6756 \text{ mL}$ (6,756 L), $P = 3040 \text{ mm Hg}$ (4 atm) y 57°C (330 K):

$$\begin{aligned}
 P \cdot V &= n \cdot R \cdot T \rightarrow P \cdot V = \frac{m}{Mm} \cdot R \cdot T \rightarrow \\
 \rightarrow Mm &= \frac{m \cdot R \cdot T}{P \cdot V} = \\
 &= \frac{32 \text{ g} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 330 \text{ K}}{4 \text{ atm} \cdot 6,756 \text{ L}} = 32,04 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

7. La presión total de una mezcla de 2,54 moles de hidrógeno y 3,58 moles de nitrógeno es 2,50 atm. Calcula la presión de cada gas:

Se trata de una mezcla de gases ideales. Como conocemos el número de moles de cada componente en la mezcla, podemos determinar las fracciones molares y aplicar la expresión:

$$P_1 = P_T \cdot \chi_1$$

$$\text{siendo } \chi_1 = \frac{n_1}{n_T}, n_{\text{totales}} = n_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} = 2,54 \text{ mol} + 3,58 \text{ mol} = 6,12 \text{ mol}$$

Las fracciones molares serán:

$$\chi_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_T} = \frac{2,54 \text{ mol H}_2}{6,12 \text{ mol totales}} = 0,41$$

$$\chi_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_T} = \frac{3,58 \text{ mol N}_2}{6,12 \text{ mol totales}} = 0,59$$

Las presiones serán:

$$P_{\text{H}_2} = P_T \cdot \chi_{\text{H}_2} = 2,50 \text{ atm} \cdot 0,41 = 1,025 \text{ atm}$$

$$P_{\text{N}_2} = P_T \cdot \chi_{\text{N}_2} = 2,50 \text{ atm} \cdot 0,59 = 1,475 \text{ atm}$$

8. Un recipiente contiene una mezcla formada por 1 g de dióxido de carbono y 4 g de monóxido de carbono a 17 °C y 0,1 atm. Calcula el volumen del recipiente y la presión parcial de cada gas.

Para calcular el volumen utilizamos la ecuación de los gases ideales aplicada al número de moles totales y luego determinamos la presión parcial de cada gas con la presión total y la fracción molar.

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{Mm_{\text{CO}_2}} = \frac{1 \text{ g}}{44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0227 \text{ mol CO}_2$$

$$\chi_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_T} = \frac{0,0227 \text{ mol CO}_2}{0,1657 \text{ mol totales}} = 0,137$$

$$n_{\text{CO}} = \frac{m_{\text{CO}}}{M_{\text{CO}}} = \frac{4 \text{ g}}{28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,143 \text{ mol CO}$$

$$\chi_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{T}}} = \frac{0,143 \text{ mol CO}}{0,1657 \text{ mol totales}} = 0,863$$

$$n_{\text{totales}} = n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}} = 0,0227 \text{ mol} + 0,143 \text{ mol} = 0,1657 \text{ mol}$$

$$P_{\text{T}} \cdot V = n_{\text{T}} \cdot R \cdot T \rightarrow V = \frac{n_{\text{T}} \cdot R \cdot T}{P_{\text{T}}} =$$

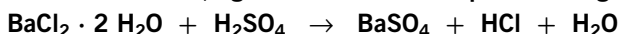
$$= \frac{0,1657 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 290 \text{ K}}{0,1 \text{ atm}} = 39,4 \text{ L}$$

Las presiones serán:

$$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{T}} \cdot \chi_{\text{CO}_2} = 0,1 \text{ atm} \cdot 0,137 = 0,0137 \text{ atm} (10,13 \text{ mm Hg})$$

$$P_{\text{CO}} = P_{\text{T}} \cdot \chi_{\text{CO}} = 0,1 \text{ atm} \cdot 0,863 = 0,0863 \text{ atm} (65,8 \text{ mm Hg})$$

9. Una muestra de 7,33 gramos de $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ se disuelve en agua, y se le añade una disolución de ácido sulfúrico con una riqueza del 60 % en peso y una densidad de 1,5 g/mL. Si la reacción que tiene lugar es:



Calcular: a) la molaridad de la disolución de ácido sulfúrico, y b) el volumen, en mL, de la disolución de ácido sulfúrico que es necesario añadir para que reaccione todo el bario contenido en la muestra.

(Extremadura, 2008)

- a) El cálculo de la molaridad del ácido sulfúrico se realiza como en los apartados anteriores:

$$100 \text{ g disolución} \cdot \frac{1 \text{ mL disolución}}{1,5 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 0,0667 \text{ L}$$

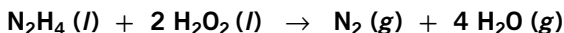
$$M = \frac{n \text{ soluto}}{V \text{ disolución (L)}} = \frac{\frac{m \text{ ácido}}{M_{\text{m ácido}}}}{V(\text{L})} = \frac{\frac{60 \text{ g ácido}}{98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{0,0667 \text{ L}} = 9,18 \text{ M}$$

- b) Para calcular el volumen de ácido que hay que gastar en la reacción con el $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ necesitamos ajustar la reacción e identificar los datos. Posteriormente haremos los cálculos estequiométricos:

$\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	+	H_2SO_4	→	BaSO_4	+	2 HCl	+	2 H ₂ O
7,33 g		9,18 M						

$$7,33 \text{ g BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}}{244,34 \text{ g BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ L H}_2\text{SO}_4}{9,18 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 3,268 \cdot 10^{-3} \text{ L H}_2\text{SO}_4 (3,27 \text{ mL})$$

10. En el lanzamiento de naves espaciales se emplea como combustible hidracina, N_2H_4 , y como comburente peróxido de hidrógeno, H_2O_2 . Estos dos reactivos arden por simple contacto según:



Los tanques de una nave llevan 15 000 kg de N_2H_4 y 20 000 kg de H_2O_2 .

a) ¿Sobraré algún reactivo? Y si sobra, ¿en qué cantidad?

b) ¿Qué volumen de nitrógeno se obtendrá en c.n.?

(Andalucía, 2007)

Como la reacción está ajustada, determinaremos el reactivo limitante:

a) Calculamos los moles de cada reactivo:

$$n_{\text{N}_2\text{H}_4} = \frac{m_{\text{N}_2\text{H}_4}}{Mm_{\text{N}_2\text{H}_4}} = \frac{15\,000\,000\text{ g}}{32\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4,687 \cdot 10^5\text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}_2}}{Mm_{\text{H}_2\text{O}_2}} = \frac{20\,000\,000\text{ g}}{34\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5,882 \cdot 10^5\text{ mol}$$

Es evidente que va a sobrar hidracina, porque está en relación mayor a 1:2, así que hacemos los cálculos con el agua oxigenada y comprobamos que efectivamente es el reactivo limitante.

$$5,882 \cdot 10^5 \cancel{\text{ mol H}_2\text{O}_2} \cdot \frac{1 \cancel{\text{ mol N}_2\text{H}_4}}{2 \cancel{\text{ mol H}_2\text{O}_2}} \cdot \frac{32\text{ g N}_2\text{H}_4}{1 \cancel{\text{ mol N}_2\text{H}_4}} =$$

$$= 9,411\,76 \cdot 10^6\text{ g N}_2\text{H}_4\text{ (9411,76 kg)}$$

$$\text{Sobran: } 15\,000\text{ kg} - 9411,76\text{ kg} = 5588,24\text{ kg}$$

b) Volumen de N_2 en c.n.:

$$5,882 \cdot 10^5 \cancel{\text{ mol H}_2\text{O}_2} \cdot \frac{1 \cancel{\text{ mol N}_2}}{2 \cancel{\text{ mol H}_2\text{O}_2}} \cdot \frac{22,4\text{ L N}_2\text{ c.n.}}{1 \cancel{\text{ mol N}_2}} =$$

$$= 6,588 \cdot 10^6\text{ L N}_2\text{ (6588 m}^3\text{)}$$

11. Al quemar una muestra de hidrocarburo, se forman 7,92 g de dióxido de carbono y 1,62 g de vapor de agua. La densidad de este hidrocarburo gaseoso es $0,82\text{ g dm}^{-3}$ a 85°C y 700 mm Hg .

a) Determine la fórmula empírica del hidrocarburo.

b) Determine su fórmula molecular.

(Aragón, 2008)

a) Para hallar la fórmula empírica ($\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$) expresada en moles, nos dan datos de la combustión del compuesto orgánico:

C_xH_y	+	O_2	$\rightarrow$	CO_2	+	H_2O	+	SO_2
				7,92 g		1,62 g		

$$7,92 \text{ g } \cancel{\text{CO}_2} \cdot \frac{12 \text{ g } \cancel{\text{C}}}{44 \text{ g } \cancel{\text{CO}_2}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g } \cancel{\text{C}}} = 0,18 \text{ mol C}$$

$$1,62 \text{ g } \cancel{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{2 \text{ g } \cancel{\text{H}}}{18 \text{ g } \cancel{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}}{1 \text{ g } \cancel{\text{H}}} = 0,18 \text{ mol H}$$

De esta manera, ya tenemos la fórmula empírica en moles:

$$\text{Fórmula empírica: } \text{C}_{\frac{0,18}{0,18}} \text{H}_{\frac{0,18}{0,18}} \rightarrow \text{CH}$$

- b) Para calcular la fórmula molecular tenemos unos datos adicionales sobre el compuesto en estado gaseoso que nos permiten calcular la masa molecular del gas a partir de la ecuación de los gases.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Como $n = \frac{m}{Mm}$, y $\rho = \frac{m}{V}$, sustituyendo y colocando:

$$P \cdot Mm = \frac{m}{V} \cdot R \cdot T \rightarrow$$

$$\rightarrow Mm = \frac{\rho \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,82 \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 358 \text{ K}}{0,92 \text{ atm}} = 26,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Conociendo la masa molecular del compuesto, la comparamos con la masa de la fórmula empírica que habíamos hallado y veremos cuántas veces se repite:

$$n = \frac{Mm_{\text{F. molecular}}}{Mm_{\text{F. empírica}}} \rightarrow n = \frac{26,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{13 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,01$$

$$\text{Fórmula molecular: } \text{C}_2\text{H}_2$$

12. La combustión completa de 2 g de un hidrocarburo saturado de cadena abierta conduce a 9,11 g de productos.

a) Calcule la fórmula del compuesto.

b) Suponga que todo el CO_2 formado se recoge en agua formándose ácido carbónico. Calcule el volumen de disolución 0,5 M de NaOH que hay que añadir para provocar la neutralización completa hasta carbonato.

(R. Murcia, 2005)

- a) Para hallar la fórmula del hidrocarburo saturado ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) nos dan datos de la combustión. Como tenemos datos de los dos productos a la vez, no podemos calcular los moles de C e H directamente como otras veces. Será necesaria una ecuación con los datos que tenemos. Por eso ajustamos algebraicamente la reacción:

$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	+	$\frac{3}{2} (n+1) \text{ O}_2$	$\rightarrow$	$n \text{ CO}_2$	+	$(n+1) \text{ H}_2\text{O}$
2 g						9,11 g

Repaso de química

Se calcula la masa en gramos de cada producto:

$$2 \cancel{\text{g HC}} \cdot \frac{44n \text{ g CO}_2}{(14n + 2) \cancel{\text{g HC}}} = \frac{88n}{14n + 2} \text{ g CO}_2$$

$$2 \cancel{\text{g HC}} \cdot \frac{18 \cdot (n + 1) \text{ g H}_2\text{O}}{(14n + 2) \cancel{\text{g HC}}} = \frac{36 \cdot (n + 1)}{14n + 2} \text{ g H}_2\text{O}$$

$$\frac{88n}{14n + 2} \text{ g CO}_2 + \frac{36 \cdot (n + 1)}{14n + 2} \text{ g H}_2\text{O} = 9,11 \text{ g totales productos}$$

Despejando: $n = 5,02$. Por tanto, el hidrocarburo es C_5H_{12} (pentano).

- b) Este apartado es una neutralización ácido-base entre el ácido carbónico (H_2CO_3) y la sosa cáustica (NaOH). El ácido viene de recoger el CO_2 sobre agua. La cantidad en moles de CO_2 con que contamos se calcula a partir de la reacción de combustión ajustada:

C_5H_{12}	+	9 O_2	$\rightarrow$	5 CO_2	+	$6 \text{ H}_2\text{O}$
2 g						n ?

$$2 \cancel{\text{g C}_5\text{H}_{12}} \cdot \frac{1 \cancel{\text{mol C}_5\text{H}_{12}}}{72 \cancel{\text{g C}_5\text{H}_{12}}} \cdot \frac{5 \text{ mol CO}_2}{1 \cancel{\text{mol C}_5\text{H}_{12}}} = 0,139 \text{ mol CO}_2$$

Ajustando ahora las reacciones de formación del ácido y neutralización con NaOH y poniendo los datos:

CO_2	+	H_2O	$\rightarrow$	H_2CO_3	+	2 NaOH	$\rightarrow$	Na_2CO_3	+	$2 \text{ H}_2\text{O}$
0,139 mol						V? 0,5 M				

$$0,139 \cancel{\text{mol CO}_2} \cdot \frac{1 \cancel{\text{mol H}_2\text{CO}_3}}{1 \cancel{\text{mol CO}_2}} \cdot \frac{2 \cancel{\text{mol NaOH}}}{1 \cancel{\text{mol H}_2\text{CO}_3}} \cdot \frac{1 \text{ L disolución}}{0,5 \cancel{\text{mol NaOH}}} = 0,556 \text{ L NaOH (556 mL)}$$

- 13. Una muestra de 0,322 g de un vapor orgánico a 100 °C y 0,974 atm ocupa un volumen de 62,7 mL. Un análisis de dicho vapor da una composición elemental de C = 65,43 %; O = 29,16 % e H = 5,5 %. ¿Cuál es su fórmula molecular?**

(R. Murcia, 2005)

Suponemos 100 g de compuesto; los porcentajes de cada elemento se nos convierten directamente en cantidades de masa en gramos y utilizando las masas molares de cada uno podemos obtener los moles de C, H y O presentes en el compuesto.

$$\left. \begin{aligned} & \bullet 65,43 \cancel{\text{g C}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{12 \cancel{\text{g C}}} = 5,45 \text{ mol C} \\ & \bullet 5,5 \cancel{\text{g H}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}}{1 \cancel{\text{g H}}} = 5,5 \text{ mol H} \\ & \bullet 29,16 \cancel{\text{g O}} \cdot \frac{1 \text{ mol O}}{16 \cancel{\text{g O}}} = 1,82 \text{ mol O} \end{aligned} \right\} \rightarrow \text{C}_{\frac{5,45}{1,82}} \text{H}_{\frac{5,5}{1,82}} \text{O}_{\frac{1,82}{1,82}} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_3\text{O}$$

Para calcular la fórmula molecular tenemos unos datos adicionales sobre el compuesto en estado gaseoso que nos permiten calcular la masa molecular del gas a partir de la ecuación de los gases.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Como $n = \frac{m}{Mm}$, sustituyendo: $P \cdot V = \frac{m}{Mm} \cdot R \cdot T$

$$Mm = \frac{m \cdot R \cdot T}{P \cdot V} = \frac{0,322 \text{ g} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 373 \text{ K}}{0,974 \text{ atm} \cdot 0,0627 \text{ L}} = 161,27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Conociendo la masa molecular del compuesto, la comparamos con la masa de la fórmula empírica que habíamos hallado y veremos cuántas veces se repite:

$$n = \frac{Mm_{\text{F. molecular}}}{Mm_{\text{F. empírica}}} \rightarrow n = \frac{161,27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,93 \approx 3$$

Fórmula molecular: $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3$

- 14. Indique de forma razonada dónde habrá mayor número de átomos de oxígeno: en 20 g de hidróxido de sodio o en 5,6 L de oxígeno medidos a una temperatura de 0 °C y 2 atm de presión.**

(La Rioja, 2007)

Se calcula utilizando factores de conversión:

Átomos de oxígeno en el NaOH:

$$20 \cancel{\text{g NaOH}} \cdot \frac{1 \cancel{\text{mol NaOH}}}{40 \cancel{\text{g NaOH}}} \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \cancel{\text{moléculas NaOH}}}{1 \cancel{\text{mol NaOH}}} \cdot \frac{1 \text{ átomo O}}{1 \cancel{\text{molécula NaOH}}} = 3,011 \cdot 10^{23} \text{ átomos O}$$

Átomos de O en el oxígeno gas:

$$\begin{aligned} P \cdot V &= n \cdot R \cdot T \rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \\ &= \frac{2 \text{ atm} \cdot 5,6 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 273 \text{ K}} = 0,5 \text{ mol O}_2 \end{aligned}$$

Repaso de química

Por tanto:

$$0,5 \text{ mol } O_2 \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas } O_2}{1 \text{ mol } O_2} \cdot \frac{2 \text{ átomos O}}{1 \text{ molécula } O_2} =$$

$$= 6,022 \cdot 10^{23} \text{ átomos O}$$

Hay mayor número de átomos de O en el segundo recipiente.

15. Ordene de mayor a menor número de átomos las cantidades siguientes:

a) 10 g de cloruro de plata.

b) $3 \cdot 10^{20}$ moléculas de dióxido de azufre.

c) 4 mol de oxígeno en c.n.

d) 20 mL de oxígeno gas a 20 °C y 780 mm Hg.

Se calcula el número total de átomos con factores de conversión y se ordenan:

Átomos en AgCl:

$$10 \text{ g AgCl} \cdot \frac{1 \text{ mol AgCl}}{143,37 \text{ g AgCl}} \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ unidades AgCl}}{1 \text{ mol AgCl}} \cdot \frac{2 \text{ átomos}}{1 \text{ unidad AgCl}} = 8,4 \cdot 10^{22} \text{ átomos}$$

Átomos en SO₂:

$$3 \cdot 10^{20} \text{ moléculas SO}_2 \cdot \frac{3 \text{ átomos}}{1 \text{ molécula SO}_2} = 9,0 \cdot 10^{20} \text{ átomos}$$

Átomos en oxígeno gas en c.n.:

$$4 \text{ mol } O_2 \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas } O_2}{1 \text{ mol } O_2} \cdot \frac{2 \text{ átomos O}}{1 \text{ molécula } O_2} =$$

$$= 4,82 \cdot 10^{24} \text{ átomos O}$$

Átomos en oxígeno gas:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} =$$

$$= \frac{1,026 \text{ atm} \cdot 0,02 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 293 \text{ K}} = 8,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol } O_2$$

$$8,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol } O_2 \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas } O_2}{1 \text{ mol } O_2} \cdot \frac{2 \text{ átomos O}}{1 \text{ molécula } O_2} =$$

$$= 1,029 \cdot 10^{21} \text{ átomos O}$$

N.º de átomos: O₂ c.n. > AgCl > O₂ a 20 °C > SO₂.

16. En condiciones normales de presión y temperatura un mol de dióxido de carbono contiene $6,02 \cdot 10^{23}$ moléculas.

- a) ¿Cuántas moléculas habrá en 60 g de CO_2 a 129°C y 748 mm Hg ?
 b) ¿Cuál será la densidad del CO_2 en condiciones normales?
 c) ¿Y a 129°C y 748 mm Hg ?

(La Rioja, 2007)

$$\begin{aligned} \text{a) } 60 \text{ g } \cancel{\text{CO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol } \cancel{\text{CO}_2}}{44 \text{ g } \cancel{\text{CO}_2}} \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas } \text{CO}_2}{1 \text{ mol } \cancel{\text{CO}_2}} &= \\ &= 8,212 \cdot 10^{23} \text{ moléculas} \end{aligned}$$

- b) Densidad del CO_2 en c.n. (1 atm y 273 K):

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$\text{Como } n = \frac{m}{Mm}, \text{ y } \rho = \frac{m}{V}, \text{ sustituyendo y colocando } \rightarrow$$

$$\rightarrow P \cdot Mm = \rho \cdot R \cdot T$$

Si despejamos la densidad:

$$\rho = \frac{P \cdot Mm}{R \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 273 \text{ K}} = 1,965 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

- c) En las condiciones dadas, $P = 748\text{ mm Hg}$ ($0,984\text{ atm}$) y $T = 402\text{ K}$:

$$\rho = \frac{P \cdot Mm}{R \cdot T} = \frac{0,984 \text{ atm} \cdot 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 402 \text{ K}} = 1,313 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

17. Tenemos dos depósitos, A y B, de igual volumen. En el depósito A hay SO_2 a una determinada presión y temperatura, y en el B hay N_2O_5 a la misma temperatura y mitad de presión.

- a) ¿En qué depósito hay mayor número de moles?
 b) ¿En qué depósito hay mayor número de moléculas?
 c) ¿En qué depósito hay mayor número de átomos?
 d) ¿En qué depósito hay mayor masa de gas?

(La Rioja, 2006)

Según el enunciado: $V_A = V_B$, $T_A = T_B$ y $P_A = 2P_B$.

- a) Número de moles:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow n_A = \frac{P_A \cdot V_A}{R \cdot T_A} \quad \text{y} \quad n_B = \frac{P_B \cdot V_B}{R \cdot T_B}$$

Como todo es igual excepto $P_A = 2P_B$, sustituimos y queda:

$$n_A = \frac{2P_B \cdot V_B}{R \cdot T_B} \quad \text{y} \quad n_B = \frac{P_B \cdot V_B}{R \cdot T_B}$$

De donde se deduce que: $n_A = 2 n_B$; por tanto, hay mayor número de moles en el A.

Repaso de química

- b) Número de moléculas. Como es proporcional al número de moles, a través del número de Avogadro, también habrá el doble de moléculas en A que en B.
- c) Número de átomos. Para calcular el número de moles es necesario utilizar la fórmula química:

$$n_A \cancel{\text{moléculas SO}_2} \cdot \frac{3 \text{ átomos SO}_2}{1 \cancel{\text{molécula SO}_2}} = 3 n_A \text{ átomos}$$

$$n_B \cancel{\text{moléculas N}_2\text{O}_5} \cdot \frac{7 \text{ átomos}}{1 \cancel{\text{molécula N}_2\text{O}_5}} = 7 n_B \text{ átomos}$$

Como $n_A = 2 n_B$, en el SO_2 habrá 6 n_B átomos; por tanto, habrá más átomos en el recipiente B.

- d) Como la masa depende de la masa molar:

$$n_A \cancel{\text{mol SO}_2} \cdot \frac{64 \text{ g SO}_2}{1 \cancel{\text{mol SO}_2}} = 64 n_A \text{ g}$$

$$n_B \cancel{\text{mol N}_2\text{O}_5} \cdot \frac{108 \text{ g N}_2\text{O}_5}{1 \cancel{\text{mol N}_2\text{O}_5}} = 108 n_B \text{ g}$$

Como $n_A = 2 n_B$, en el recipiente A habrá 128 n_B gramos de gas; por tanto, habrá más masa en el recipiente A.

- 18. Una disolución acuosa de ácido sulfúrico tiene una densidad de 1,05 g/mL a 20 °C y contiene 147 g de ese ácido en 1500 mL de disolución. Calcule:**

- a) La fracción molar de soluto y de disolvente de la disolución.
- b) ¿Qué volumen de la disolución anterior hay que tomar para preparar 500 mL de disolución 0,5 M del citado ácido?

(Andalucía, 2007)

- a) Para calcular la fracción molar necesitamos moles de H_2SO_4 y H_2O en la disolución concentrada. Como nos dan datos para 1500 mL de disolución, utilizamos la masa de ácido y después la densidad de la disolución.

Mol de H_2SO_4 (en 1500 mL disolución):

$$147 \cancel{\text{ g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98 \cancel{\text{ g H}_2\text{SO}_4}} = 1,5 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

Mol de H_2O (en 1500 mL disolución):

$$1500 \cancel{\text{ mL disolución}} \cdot \frac{1,05 \text{ g disolución}}{1 \cancel{\text{ mL disolución}}} = 1575 \text{ g disolución}$$

$$m \text{ disolución} = m \text{ ácido} + m \text{ agua} \rightarrow$$

$$\rightarrow m \text{ agua} = m \text{ dis.} - m \text{ ácido} = 1575 \text{ g} - 147 \text{ g} = 1428 \text{ g agua}$$

$$1428 \cancel{\text{ g agua}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{18 \cancel{\text{ g agua}}} = 79,33 \text{ mol agua}$$

$$n \text{ totales} = n \text{ ácido} + n \text{ agua} = 1,5 \text{ mol} + 79,33 \text{ mol} = 80,83 \text{ mol}$$

Fracción molar de ácido:

$$X_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{n \text{ H}_2\text{SO}_4}{n \text{ totales}} = \frac{1,5 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{80,83 \text{ mol}} = 0,0186$$

Fracción molar de agua:

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n \text{ H}_2\text{O}}{n \text{ totales}} = \frac{79,33 \text{ mol H}_2\text{O}}{80,83 \text{ mol}} = 0,9814$$

- b) A partir de la disolución que queremos preparar calculamos los moles que necesitamos de la primera, y con este dato, la densidad y la riqueza, calculamos el volumen que necesitaremos para preparar la diluida:

$$0,5 \cancel{\text{ L disolución}} \cdot \frac{0,5 \cancel{\text{ mol H}_2\text{SO}_4}}{1 \cancel{\text{ L disolución}}} \cdot \frac{98 \cancel{\text{ g H}_2\text{SO}_4}}{1 \cancel{\text{ mol H}_2\text{SO}_4}} \cdot \frac{1500 \text{ mL disolución concentrada}}{147 \cancel{\text{ g H}_2\text{SO}_4}} = 250 \text{ mL disolución H}_2\text{SO}_4$$

19. Se dispone de ácido clorhídrico comercial del 36 % en peso y densidad 1,18 g/mL.

- a) **¿Qué cantidad de este ácido necesitaremos para preparar 1 L de disolución de concentración 2 M?**
 b) **¿Cuáles serán la fracción molar y la molalidad de esta disolución?**

(La Rioja, 2005)

- a) A partir de la disolución que queremos preparar calculamos los moles que necesitamos de la primera, y con este dato, la densidad y la riqueza, calculamos el volumen que necesitaremos para preparar la diluida.

$$1 \cancel{\text{ L disolución}} \cdot \frac{2 \cancel{\text{ mol HCl}}}{1 \cancel{\text{ L disolución}}} \cdot \frac{36,5 \cancel{\text{ g HCl}}}{1 \cancel{\text{ mol HCl}}} \cdot \frac{100 \cancel{\text{ g disolución concentrada}}}{36 \cancel{\text{ g HCl}}} \cdot \frac{1 \text{ mL dis. concentrada}}{1,18 \cancel{\text{ g dis. concentrada}}} = 172 \text{ mL disolución H}_2\text{SO}_4$$

- b) Para calcular la fracción molar necesitamos calcular el número de moles de HCl y H₂O en la disolución diluida.

Mol HCl:

$$1 \cancel{\text{ L disolución}} \cdot \frac{2 \text{ mol HCl}}{1 \cancel{\text{ L disolución}}} = 2 \text{ mol HCl}$$

Repaso de química

Mol H_2O :

Necesitamos los gramos de H_2O : por una parte tenemos los 172 mL de disolución diluida, más los 828 mL de agua que hemos añadido para diluirla.

Disolución 1 (la concentrada):

$$172 \text{ mL disolución} \cdot \frac{1,18 \text{ g disolución}}{1 \text{ mL disolución}} \cdot \frac{64 \text{ g agua}}{100 \text{ g disolución}} = 129,89 \text{ g agua}$$

Disolución 2 (se supone la densidad del agua como $1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$):

$$828 \text{ mL disolución} \cdot \frac{1 \text{ g disolución}}{1 \text{ mL disolución}} = 828 \text{ g agua}$$

$$m \text{ total agua} = 129,89 \text{ g} + 828 \text{ g} = 957,89 \text{ g agua}$$

y entonces:

$$957,89 \text{ g agua} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ g agua}} = 53,22 \text{ mol agua}$$

$$n \text{ totales} = n \text{ ácido} + n \text{ agua} = 2 \text{ mol} + 53,22 \text{ mol} = 55,22 \text{ mol}$$

Fracción molar de ácido:

$$x_{\text{HCl}} = \frac{n \text{ HCl}}{n \text{ totales}} = \frac{2 \text{ mol HCl}}{55,22 \text{ mol}} = 0,036$$

c) Molalidad:

$$m = \frac{n \text{ ácido}}{\text{masa disolvente (kg)}} = \frac{2 \text{ mol ácido}}{0,958 \text{ kg disolvente}} = 2,09 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

20. La etiqueta de una botella de ácido nítrico señala como datos del mismo: densidad, 1,40 kg/L, y riqueza, 65 % en peso, además de indicar sus características de peligrosidad.

a) ¿Qué volumen de la misma se necesitará para preparar 250 cm³ de una disolución 0,5 M?

b) Explique el procedimiento seguido en el laboratorio y dibuje y nombre el material necesario para su preparación.

(Castilla y León, 2005)

a) A partir de la disolución diluida (0,5 M) que queremos preparar calculamos los moles que necesitamos de nítrico, y con este dato, la densidad y la riqueza, calculamos el volumen que necesitaremos de la concentrada (dis. cc.) para preparar la diluida:

$$0,250 \text{ L disolución} \cdot \frac{0,5 \text{ mol HNO}_3}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{63 \text{ g HNO}_3}{1 \text{ mol HNO}_3} \cdot \frac{100 \text{ g dis. cc.}}{65 \text{ g HNO}_3} \cdot \frac{1 \text{ L dis. cc.}}{1400 \text{ g dis. cc.}} = 8,65 \cdot 10^{-3} \text{ L dis. cc. (8,65 cm}^3\text{)}$$

- b) Se toman con una pipeta $8,65 \text{ cm}^3$ de disolución concentrada y se llevan a un vaso de precipitados en el que hay unos 200 cm^3 de agua. Se agita y disuelve y luego se lleva a un matraz aforado de 250 cm^3 . Se completa hasta el aforo con más agua.

21. **Calcule la concentración molar de una disolución acuosa de cloruro de sodio cuyo contenido en sal es del 1 % en peso y tiene una densidad de 1005 kg/m^3 . Deduzca además la concentración molar de una disolución formada al mezclar 35 mL de la disolución anterior con 50 mL de otra disolución acuosa de cloruro de sodio $0,05 \text{ M}$. Suponga que los volúmenes son aditivos.**

(C. F. Navarra, 2008)

Para calcular la molaridad de la disolución, como siempre se suponen 100 g de disolución:

$$100 \text{ g disolución} \cdot \frac{1 \text{ mL disolución}}{1,005 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 0,099 \text{ L}$$

$$M = \frac{n \text{ soluto}}{V \text{ disolución (L)}} = \frac{\frac{m \text{ NaCl}}{Mm \text{ NaCl}}}{V(\text{L})} = \frac{\frac{1 \text{ g sal}}{58,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{0,099 \text{ L}} = 0,172 \text{ M}$$

La segunda parte es una mezcla de dos disoluciones de NaCl.

La molaridad final sería:

- Moles de NaCl, disolución 1:

$$(35 \text{ mL}; 0,172 \text{ M}) \rightarrow n = M \cdot V = 0,172 \text{ M} \cdot 0,035 \text{ L} = 6,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

- Moles de NaCl, disolución 2:

$$(50 \text{ mL}; 0,05 \text{ M}) \rightarrow n = M \cdot V = 0,05 \text{ M} \cdot 0,05 \text{ L} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$M = \frac{n \text{ totales soluto}}{V \text{ total disolución (L)}} = \frac{6,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol} + 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,035 \text{ L} + 0,05 \text{ L}} = 0,1002 \text{ M}$$

22. **Calcule la masa de NaOH del 93 % de pureza necesaria para preparar 250 mL de una disolución $0,2 \text{ M}$.**

(R. Murcia, 2006)

$$0,250 \text{ L disolución} \cdot \frac{0,2 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} \cdot \frac{100 \text{ g NaOH bote}}{93 \text{ g NaOH puros}} = 2,15 \text{ g NaOH (impuro)}$$

Repaso de química

23. El ácido clorhídrico se obtiene industrialmente calentando cloruro de sodio con ácido sulfúrico concentrado.

- a) Formule y ajuste la reacción que tiene lugar.
 b) ¿Cuántos kilogramos de ácido sulfúrico de una concentración del 90 % en peso se necesitarán para producir 100 kg de ácido clorhídrico concentrado al 35 % en peso?
 c) ¿Cuántos kilogramos de cloruro de sodio se emplean por cada tonelada de sulfato de sodio obtenido como subproducto?

(C. Madrid, 2005)

- a) La reacción formulada y ajustada con los datos del problema es:

2 NaCl	+	H₂SO₄	→	Na₂SO₄	+	2 HCl
¿m kg?		¿m kg? 90 %		1 t		100 kg 35 %

Aplicamos la estequiometría.

- b) Masa en kg de ácido sulfúrico:

$$100\,000 \text{ g dis. HCl} \cdot \frac{35 \text{ g HCl}}{100 \text{ g dis. HCl}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ mol HCl}} \cdot \frac{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{100 \text{ g dis. H}_2\text{SO}_4}{90 \text{ g H}_2\text{SO}_4} = 52\,207 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ (52,2 kg)}$$

- c) Masa en kg de cloruro de sodio:

$$1\,000\,000 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4}{142 \text{ g Na}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{2 \text{ mol NaCl}}{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{58,5 \text{ g NaCl}}{1 \text{ mol NaCl}} = 823\,943 \text{ g NaCl (824 kg)}$$

24. Una disolución contiene 0,150 g de un ácido orgánico desconocido en agua. La valoración de esta disolución con hidróxido de sodio 0,2 M necesita de 10,4 mL de esta para su neutralización. A partir de estos datos deducir si el ácido orgánico es:

- a) Propanoico.
 b) Propenoico.
 c) Etanoico.

(La Rioja, 2005)

R-COOH	+	NaOH	→	R-COONa	+	H₂O
0,150 g		10,4 mL 0,2 M				

Es una neutralización mol a mol entre el hidrógeno ácido del grupo -COOH y los grupos hidroxilo del NaOH.

Utilizando la cantidad de NaOH que se gasta en mol y la masa de ácido calculamos la masa molar, y con ello podremos saber el ácido del que hablamos:

$$0,0104 \text{ L NaOH} \cdot \frac{0,2 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ mol R-COOH}}{1 \text{ mol NaOH}} =$$

$$= 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol R-COOH}$$

$$n = \frac{m}{Mm} \rightarrow Mm = \frac{m}{n} = \frac{0,150 \text{ g}}{2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}} = 72,11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Los ácidos y sus masas molares son:

- Propanoico ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$) $\rightarrow$ 74 g/mol.
- Propenoico ($\text{CH}_2=\text{CH-COOH}$) $\rightarrow$ 72 g/mol; este es el ácido buscado.
- Etanoico ($\text{CH}_3\text{-COOH}$) $\rightarrow$ 60 g/mol.

25. Si se somete al hidrocarburo $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ a combustión completa:

- Formule y ajuste la reacción que se produce.**
- Calcule el número de moles de O_2 que se consumen en la combustión completa de 276 g de hidrocarburo.**
- Determine el volumen de aire, a 25°C y 1 atm, necesario para la combustión completa de dicha cantidad de hidrocarburo (O_2 al 20% en el aire).**

(C. Madrid, 2001)

- La reacción formulada y ajustada con los datos del problema es:

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	+	$29/2 \text{ O}_2$	$\rightarrow$	10 CO_2	+	$9 \text{ H}_2\text{O}$
276 g		$n?$ y $V?$ aire				

- Con factores de conversión y estequiometría:

$$276 \text{ g C}_{10}\text{H}_{18} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_{10}\text{H}_{18}}{138 \text{ g C}_{10}\text{H}_{18}} \cdot \frac{29/2 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol C}_{10}\text{H}_{18}} = 29 \text{ mol O}_2$$

- Calculamos el volumen de oxígeno en las condiciones del problema y, a partir de ahí, el volumen de aire:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Despejando:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} =$$

$$= \frac{29 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 708,64 \text{ L O}_2$$

26. El carburo cálcico, CaC_2 , es un compuesto sólido que reacciona con el agua líquida para dar el gas inflamable acetileno y el sólido hidróxido cálcico. Calcule:

- a) El volumen de gas medido en condiciones normales que se obtendrá cuando 80 g de CaC_2 reaccionan con 80 g de agua.
b) La cantidad de reactivo que queda sin reaccionar.

(Castilla y León, 2007)

CaC_2	+	2 H_2O	→	C_2H_2	+	Ca(OH)_2
80 g		80 g		V? c.n.		

- a) Una vez ajustada la reacción es necesario comprobar cuál de los dos es el reactivo limitante. Para ello calculamos el número de moles de cada uno:

$$80 \text{ g } \cancel{\text{CaC}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol } \cancel{\text{CaC}_2}}{64 \text{ g } \cancel{\text{CaC}_2}} = 1,25 \text{ mol } \text{CaC}_2$$

$$80 \text{ g } \cancel{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \cancel{\text{H}_2\text{O}}}{18 \text{ g } \cancel{\text{H}_2\text{O}}} = 4,44 \text{ mol } \text{H}_2\text{O}$$

Aunque la relación es 1:2, carburo cálcico:agua, es evidente que sigue sobrando agua. Por tanto, el carburo cálcico es el reactivo limitante. Ahora calculamos el volumen de acetileno que se obtiene en c.n., sabiendo que en dichas condiciones 1 mol de gas ocupa 22,4 L:

$$1,25 \text{ mol } \cancel{\text{CaC}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol } \cancel{\text{C}_2\text{H}_2}}{1 \text{ mol } \cancel{\text{CaC}_2}} \cdot \frac{22,4 \text{ L } \cancel{\text{C}_2\text{H}_2}}{1 \text{ mol } \cancel{\text{C}_2\text{H}_2}} = 28 \text{ L } \text{C}_2\text{H}_2$$

- b) El agua es el reactivo en exceso:

$$1,25 \text{ mol } \cancel{\text{CaC}_2} \cdot \frac{2 \text{ mol } \cancel{\text{H}_2\text{O}}}{1 \text{ mol } \cancel{\text{CaC}_2}} = 2,5 \text{ mol } \text{H}_2\text{O reaccionan}$$

$$n \text{ sobran} = n \text{ totales} - n \text{ reaccionan} = 4,4 \text{ mol} - 2,5 \text{ mol} = 1,9 \text{ mol sobran } \text{H}_2\text{O} (34,2 \text{ g})$$

27. Un recipiente cerrado de 5 dm^3 contiene 0,05 mol de metano, 0,01 mol de etano, 0,01 mol de helio y 0,14 mol de oxígeno a la temperatura de 0°C .

- a) Calcule la composición de la mezcla en % en masa y en volumen.
b) Si se hace saltar una chispa, el metano y el etano reaccionan y se obtiene dióxido de carbono y agua. Calcule las presiones parciales del dióxido de carbono y del oxígeno en la mezcla gaseosa final cuando la temperatura es de 150°C .

- a) Es necesario calcular el % en masa y el % en volumen.

Como nos dan los datos de los moles, a través de las fracciones molares tenemos ya los datos de la composición en volumen. Para la composición en masa es necesario calcular también las masas de cada uno y la masa total.

Metano:

$$n = 0,05 \text{ mol} \rightarrow m = n \cdot Mm = 0,05 \text{ mol} \cdot 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,8 \text{ g}$$

Etano:

$$n = 0,01 \text{ mol} \rightarrow m = n \cdot Mm = 0,01 \text{ mol} \cdot 30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,3 \text{ g}$$

Helio:

$$n = 0,01 \text{ mol} \rightarrow m = n \cdot Mm = 0,01 \text{ mol} \cdot 4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,04 \text{ g}$$

O₂:

$$n = 0,14 \text{ mol} \rightarrow m = n \cdot Mm = 0,14 \text{ mol} \cdot 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 4,48 \text{ g}$$

Entonces:

$$n \text{ total} = 0,21 \text{ mol}; m \text{ total} = 5,62 \text{ g}$$

$$\% \text{ volumen} = \frac{V_{\text{gas}}}{V_{\text{total}}} \cdot 100 = \frac{n_{\text{gas}}}{n_{\text{total}}} \cdot 100$$

Ya que:

$$\chi_{\text{gas}} = \frac{n_{\text{gas}}}{n_{\text{total}}} = \frac{V_{\text{gas}}}{V_{\text{total}}}$$

	Gas			
	Metano	Etano	Helio	Oxígeno
% volumen	23,8	4,76	4,76	66,7
% masa	14,2	5,30	0,70	79,7

- b) Al hacer saltar una chispa la reacción que se produce es la combustión del metano y el etano. El helio no reacciona y se formarían CO₂ y H₂O. Para calcular las presiones parciales de CO₂ y O₂ necesitamos saber el número de moles de todos los compuestos que quedan al final, para calcular la presión total y, con ella, las parciales:

CH₄	+	2 O₂	→	CO₂	+	2 H₂O
0,05 mol		<i>n?</i>				
CH₃CH₃	+	7/2 O₂	→	2 CO₂	+	3 H₂O
0,01 mol		<i>n?</i>				

Calculamos los moles que intervienen:

$$0,05 \cancel{\text{mol CH}_4} \cdot \frac{2 \text{ mol O}_2}{1 \cancel{\text{mol CH}_4}} = 0,1 \text{ mol O}_2$$

$$0,05 \cancel{\text{mol CH}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \cancel{\text{mol CH}_4}} = 0,05 \text{ mol CO}_2$$

$$0,05 \cancel{\text{mol CH}_4} \cdot \frac{2 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \cancel{\text{mol CH}_4}} = 0,1 \text{ mol H}_2\text{O}$$

$$0,01 \cancel{\text{mol C}_2\text{H}_6} \cdot \frac{7/2 \text{ mol O}_2}{1 \cancel{\text{mol C}_2\text{H}_6}} = 0,035 \text{ mol O}_2$$

$$0,01 \cancel{\text{mol C}_2\text{H}_6} \cdot \frac{2 \text{ mol CO}_2}{1 \cancel{\text{mol C}_2\text{H}_6}} = 0,02 \text{ mol CO}_2$$

$$0,01 \cancel{\text{mol C}_2\text{H}_6} \cdot \frac{3 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \cancel{\text{mol C}_2\text{H}_6}} = 0,03 \text{ mol H}_2\text{O}$$

$$n \text{ O}_2 \text{ gastados totales} = 0,135 \text{ mol} \rightarrow$$

$$\rightarrow n \text{ O}_2 \text{ quedan} = 0,14 \text{ mol} - 0,135 \text{ mol} = 0,005 \text{ mol}$$

$$n \text{ CO}_2 \text{ totales} = 0,07 \text{ mol}; n \text{ H}_2\text{O totales} = 0,13 \text{ mol}; n \text{ He} = 0,01 \text{ mol}$$

Sumando todos:

$$n_T = 0,005 + 0,07 + 0,13 + 0,01 = 0,215 \text{ mol}$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow P_T = \frac{n_T \cdot R \cdot T}{V} =$$

$$= \frac{0,215 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 423 \text{ K}}{5 \text{ L}} = 1,49 \text{ atm}$$

Las presiones parciales serán:

$$P_{\text{CO}_2} = P_T \cdot x_{\text{CO}_2} = 1,49 \text{ atm} \cdot \frac{0,07}{0,215} = 0,485 \text{ atm}$$

$$P_{\text{O}_2} = P_T \cdot x_{\text{O}_2} = 1,49 \text{ atm} \cdot \frac{0,005}{0,215} = 0,035 \text{ atm}$$

- 28.** Para neutralizar el ácido acético contenido en 10 mL de un vinagre comercial, se precisan 18 mL de una disolución de hidróxido de sodio que contiene 20 g de NaOH por cada litro.

a) Determine la concentración molar del ácido acético.

b) Calcule el % en peso de ácido acético en el vinagre.

(Considerar la densidad del vinagre igual a la del agua.)

(País Vasco, 2006)

CH ₃ -COOH	+	NaOH	→	CH ₃ -COONa	+	H ₂ O
10 mL		18 mL; 20 g/L				

- a) Después de ajustar la reacción y anotar los datos calculamos la concentración del ácido con los moles de NaOH gastados:

$$18 \text{ mL NaOH} \cdot \frac{20 \text{ g NaOH}}{1000 \text{ mL NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ mol NaOH}}{40 \text{ g NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{COOH}}{1 \text{ mol NaOH}} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol CH}_3\text{COOH}$$

$$M = \frac{n}{V(L)} = \frac{9 \cdot 10^{-3} \text{ mol ácido}}{0,01 \text{ L disolución}} = 0,9 \text{ M}$$

- b) Ahora calculamos la pureza teniendo en cuenta los datos del enunciado ($\rho_{\text{vinagre}} = 1 \text{ g/mL}$).

$$10 \text{ mL dis. ácido} \cdot \frac{1 \text{ g dis. ácido}}{1 \text{ mL dis. ácido}} = 10 \text{ g dis. ácido}$$

$$9 \cdot 10^{-3} \text{ mol CH}_3\text{COOH} \cdot \frac{60 \text{ g CH}_3\text{COOH}}{1 \text{ mol CH}_3\text{COOH}} = 0,54 \text{ g ácido}$$

$$\% \text{ masa} = \frac{m \text{ ácido}}{m \text{ disolución}} \cdot 100 = \frac{0,54 \text{ g ácido}}{10 \text{ g disolución}} \cdot 100 = 5,4 \%$$

29. En un recipiente de hierro de 5 L se introduce aire (cuyo porcentaje en volumen es 21 % de oxígeno y 79 % de nitrógeno) hasta conseguir una presión interior de 0,1 atm a la temperatura de 239° C. Si se considera que todo el oxígeno reacciona y que la única reacción posible es la oxidación del hierro a óxido de hierro (II), calcule:

- Los gramos de óxido de hierro (II) que se formarán.
- La presión final en el recipiente.
- La temperatura a la que habría que calentar el recipiente para que se alcance una presión final de 0,1 atm.

(C. Madrid, 2002)

Fe	+	1/2 O ₂	→	FeO
		5 L aire (21 % O ₂)		

- a) A partir del volumen de aire, y en las condiciones de reacción, se calculan los moles de oxígeno que hay y que serán los que reaccionen con el hierro del recipiente, oxidándolo a FeO.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow$$

$$\rightarrow n_T = \frac{P \cdot V_T}{R \cdot T} = \frac{0,1 \text{ atm} \cdot 5 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 512 \text{ K}} = 0,012 \text{ mol totales}$$

Repaso de química

De las relaciones de los gases:

$$\frac{V_{O_2}}{V_T} = \frac{n_{O_2}}{n_T} \rightarrow n_{O_2} = n_T \cdot \frac{V_{O_2}}{V_T} = 0,012 \text{ mol} \cdot \frac{21 \text{ L}}{100 \text{ L}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Con la estequiometría:

$$2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol } O_2 \cdot \frac{1 \text{ mol FeO}}{1/2 \text{ mol } O_2} \cdot \frac{71,85 \text{ g FeO}}{1 \text{ mol FeO}} = 0,359 \text{ g FeO}$$

- b) La presión final en el recipiente será la debida al N_2 del aire que no reacciona. Como tenemos el número de moles totales y el de O_2 , restando calculamos el de N_2 , y con la ecuación de los gases ideales, la presión:

$$n_{N_2} = n_{\text{totales}} - n_{O_2} = 0,012 \text{ mol} - 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow P_{N_2} = \frac{n_{N_2} \cdot R \cdot T}{V} =$$

$$= \frac{9,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 512 \text{ K}}{5 \text{ L}} = 0,0798 \text{ atm}$$

- c) Por último tenemos un problema de cambio en las condiciones de un gas (el volumen no varía):

$$\frac{P_i \cdot \cancel{V_i}}{T_i} = \frac{P_f \cdot \cancel{V_f}}{T_f} \rightarrow$$

$$\rightarrow T_f = \frac{P_f \cdot T_i}{P_i} = \frac{0,1 \text{ atm} \cdot 512 \text{ K}}{0,0798 \text{ atm}} = 641,84 \text{ K} (369 \text{ } ^\circ\text{C})$$

- 30.** Una muestra, que es una mezcla de bromuro sódico y bromuro potásico, y que pesa 0,56 g, se trata con una disolución acuosa de nitrato de plata. De este modo, todo el bromo presente en la muestra precipita en forma de bromuro de plata, obteniéndose 0,97 g de este último compuesto.

- a) Calcule la fracción de bromuro potásico presente en la mezcla original.
- b) ¿Cuál es el volumen de disolución 1 M de nitrato de plata que se necesita para precipitar todo el bromo presente en la muestra?

(La Rioja, 2007)

NaBr	+	AgNO ₃	→	AgBr	+	NaNO ₃
KBr	+	AgNO ₃	→	AgBr	+	KNO ₃

NaBr + KBr	+	2 AgNO ₃	→	2 AgBr	+	NaNO ₃ + KNO ₃
0,56 g		V? 1 M		0,97 g		

- a) y b) Se han escrito las dos reacciones que tienen lugar y la suma de ellas, ya que los datos relativos a reactivos y productos se dan para el proceso global. En este ejercicio, lo mejor es hacer primero el segundo apartado, ya que con los datos del enunciado tenemos suficiente información.

Calculamos la cantidad de AgNO_3 que necesitaremos para que reaccione todo el bromo presente en la muestra, que se encuentra íntegro en el AgBr de los productos:

$$0,97 \text{ g } \cancel{\text{AgBr}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \cancel{\text{AgBr}}}{187,78 \text{ g } \cancel{\text{AgBr}}} \cdot \frac{2 \text{ mol } \cancel{\text{AgNO}_3}}{2 \text{ mol } \cancel{\text{AgBr}}} \cdot \frac{1 \text{ L dis. } \cancel{\text{AgNO}_3}}{1 \text{ mol } \cancel{\text{AgNO}_3}} = 5,17 \cdot 10^{-3} \text{ L disolución (5,17 mL)}$$

Para poder calcular la fracción de KBr tenemos la cantidad total de reactivos, NaBr y KBr , y de producto, AgBr . Como todo el bromo está en estos tres compuestos, podemos plantear un sistema de ecuaciones con los datos que nos dan, llamando x = masa NaBr e y = masa KBr :

A partir del AgBr calculamos la masa total de bromo de la muestra inicial:

$$0,97 \text{ g } \cancel{\text{AgBr}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \cancel{\text{AgBr}}}{187,78 \text{ g } \cancel{\text{AgBr}}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \cancel{\text{Br}}}{1 \text{ mol } \cancel{\text{AgBr}}} \cdot \frac{79,91 \text{ g } \cancel{\text{Br}}}{1 \text{ mol } \cancel{\text{Br}}} = 0,413 \text{ g Br}$$

Podemos calcular la masa de Br que hay en el NaBr y el KBr iniciales:

$$x \text{ g } \cancel{\text{NaBr}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \cancel{\text{NaBr}}}{102,91 \text{ g } \cancel{\text{NaBr}}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \cancel{\text{Br}}}{1 \text{ mol } \cancel{\text{NaBr}}} \cdot \frac{79,91 \text{ g } \cancel{\text{Br}}}{1 \text{ mol } \cancel{\text{Br}}} = 0,777x \text{ g Br}$$

$$y \text{ g } \cancel{\text{KBr}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \cancel{\text{KBr}}}{119,01 \text{ g } \cancel{\text{KBr}}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \cancel{\text{Br}}}{1 \text{ mol } \cancel{\text{KBr}}} \cdot \frac{79,91 \text{ g } \cancel{\text{Br}}}{1 \text{ mol } \cancel{\text{Br}}} = 0,671y \text{ g Br}$$

El sistema de ecuaciones queda:

$$\left. \begin{array}{l} x + y = 0,56 \text{ g} \\ 0,777x + 0,671y = 0,413 \text{ g} \end{array} \right\} \rightarrow \begin{array}{l} x \text{ (masa NaBr)} = 0,351 \text{ g} \\ y \text{ (masa KBr)} = 0,209 \text{ g} \end{array}$$

(En moles: $n \text{ NaBr} = 3,41 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ y $n \text{ KBr} = 1,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.)

31. Al quemar 60 cm^3 de una mezcla de metano y etano, medidos a 0°C y 1 atm de presión, con cantidad suficiente de oxígeno, se producen 80 cm^3 de dióxido de carbono, medidos en las citadas condiciones, y agua. Calcule:
- Cuál es la composición porcentual de la mezcla expresada en volumen.
 - La cantidad de oxígeno, expresada en moles, necesaria para la combustión total de la mezcla.

(Castilla y León, 2005)

Repaso de química

Hay varias formas de resolver este ejercicio. Una de ellas es aprovechando que los gases se encuentran en condiciones normales y un mol de gas en c.n. ocupa 22,4 L.

- a) Es necesario plantear un sistema de ecuaciones para calcular el volumen de metano y etano en la muestra inicial:

CH₄	+	2 O₂	→	CO₂	+	2 H₂O
CH₃—CH₃	+	7/2 O₂	→	2 CO₂	+	3 H₂O

CH₄ + CH₃—CH₃	+	11/2 O₂	→	3 CO₂	+	5 H₂O
60 cm ³				80 cm ³		

Llamamos x = volumen CH₄ e y = volumen CH₃CH₃ en la muestra inicial. Con las relaciones estequiométricas calculamos el volumen de CO₂ que se desprende y planteamos el sistema de ecuaciones:

$$x \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \cdot \frac{1 \text{ L CH}_4}{1000 \text{ cm}^3 \text{CH}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_4}{22,4 \text{ L CH}_4 \text{ c.n.}} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol CH}_4} \cdot \frac{22,4 \text{ L CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2 \text{ c.n.}} \cdot \frac{1000 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2}{1 \text{ L CO}_2} = x \text{ cm}^3 \text{CO}_2$$

$$y \text{ cm}^3 \text{CH}_3\text{CH}_3 \cdot \frac{1 \text{ L CH}_3\text{CH}_3}{1000 \text{ cm}^3 \text{CH}_3\text{CH}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{CH}_3}{22,4 \text{ L CH}_3\text{CH}_3 \text{ c.n.}} \cdot \frac{2 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol CH}_3\text{CH}_3} \cdot \frac{22,4 \text{ L CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2 \text{ c.n.}} \cdot \frac{1000 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2}{1 \text{ L CO}_2} = 2y \text{ cm}^3 \text{CO}_2$$

Así que tendremos el sistema:

$$\left. \begin{array}{l} x + y = 60 \text{ cm}^3 \\ x + 2y = 80 \text{ cm}^3 \end{array} \right\} \rightarrow \begin{array}{l} x = 40 \text{ cm}^3 \\ y = 20 \text{ cm}^3 \end{array}$$

La composición en volumen de la mezcla (%), para 100 cm³ de mezcla, es:

$$100 \text{ cm}^3 \text{mezcla} \cdot \frac{40 \text{ cm}^3 \text{CH}_4}{60 \text{ cm}^3 \text{mezcla}} = 66,67 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \rightarrow \\ \rightarrow 66,67 \% \text{CH}_4$$

$$100 \text{ cm}^3 \text{mezcla} \cdot \frac{20 \text{ cm}^3 \text{CH}_3\text{CH}_3}{60 \text{ cm}^3 \text{mezcla}} = 33,33 \text{ cm}^3 \text{CH}_3\text{CH}_3 \rightarrow \\ \rightarrow 33,33 \% \text{CH}_3\text{CH}_3$$

b) Para calcular el número de moles de oxígeno que son necesarios utilizamos la estequiometría:

$$40 \cancel{\text{ cm}^3 \text{ CH}_4} \cdot \frac{1 \cancel{\text{ L CH}_4}}{1000 \cancel{\text{ cm}^3 \text{ CH}_4}} \cdot \frac{1 \cancel{\text{ mol CH}_4}}{22,4 \cancel{\text{ L CH}_4 \text{ c.n.}}} \cdot \frac{2 \text{ mol O}_2}{1 \cancel{\text{ mol CH}_4}} =$$

$$= 3,57 \cdot 10^{-3} \text{ mol O}_2$$

$$20 \cancel{\text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{CH}_3} \cdot \frac{1 \cancel{\text{ L CH}_3\text{CH}_3}}{1000 \cancel{\text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{CH}_3}} \cdot \frac{1 \cancel{\text{ mol CH}_3\text{CH}_3}}{22,4 \cancel{\text{ L CH}_3\text{CH}_3 \text{ c.n.}}} \cdot \frac{7/2 \text{ mol O}_2}{1 \cancel{\text{ mol CH}_3\text{CH}_3}} = 3,125 \cdot 10^{-3} \text{ mol O}_2$$

$$n_{\text{total}} = 3,57 \cdot 10^{-3} \text{ mol} + 3,125 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 6,695 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

32. Se mezclan 20 g de Zn puro con 200 mL de HCl 6 M. Cuando termine el desprendimiento de hidrógeno, ¿qué habrá quedado sin reaccionar: cinc o ácido?, ¿qué volumen de hidrógeno, medido a 27 °C y 760 mm Hg, se habrá desprendido?

Zn	+	2 HCl	→	ZnCl ₂	+	H ₂
20 g		200 mL, 6 M				V? 27 °C y 760 mm Hg

Una vez ajustada la reacción y tomados los datos, es necesario saber cuál de los dos reactivos es el limitante. Para ello calculamos el número de moles de cada uno:

$$20 \cancel{\text{ g Zn}} \cdot \frac{1 \cancel{\text{ mol Zn}}}{65,37 \cancel{\text{ g Zn}}} = 0,306 \text{ mol Zn}$$

$$200 \cancel{\text{ mL HCl}} \cdot \frac{6 \cancel{\text{ mol HCl}}}{1000 \cancel{\text{ mL HCl}}} = 1,2 \text{ mol HCl}$$

Como la relación es 1:2 en Zn:HCl, es evidente que sobra HCl, y, por tanto, el Zn es el reactivo limitante.

Para calcular el volumen de H₂ que se desprende en las condiciones de reacción calculamos el número de moles y luego utilizamos la ecuación de los gases.

$$20 \cancel{\text{ g Zn}} \cdot \frac{1 \cancel{\text{ mol Zn}}}{65,37 \cancel{\text{ g Zn}}} \cdot \frac{1 \cancel{\text{ mol H}_2}}{1 \cancel{\text{ mol Zn}}} = 0,306 \text{ mol H}_2$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Despejando:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,306 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 300 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 7,52 \text{ L}$$

33. Para determinar la riqueza de una partida de cinc se tomaron 50,0 g de una muestra homogénea y se trataron con ácido clorhídrico del 37 % en peso y densidad 1,18 g/mL, consumiéndose 126 mL de ácido. La reacción de cinc con ácido clorhídrico produce cloruro de cinc e hidrógeno. Calcule:

a) La molaridad de la disolución de ácido clorhídrico.

b) El porcentaje de cinc en la muestra.

(Castilla y León, 2006)

Zn	+	2 HCl	→	ZnCl ₂	+	H ₂
50 g		126 mL; 37 %; 1,18 g/mL				

- a) Para calcular la molaridad del HCl lo hacemos como siempre:

$$100 \text{ g disolución HCl} \cdot \frac{1 \text{ mL disolución}}{1,18 \text{ g disolución}} =$$

$$= 84,74 \text{ mL (0,08474 L disolución)}$$

$$M = \frac{n}{V(\text{L}) \text{ disolución}} = \frac{\frac{m}{Mm}}{V(\text{L}) \text{ disolución}} = \frac{\frac{37 \text{ g}}{36,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{0,08474 \text{ L}} =$$

$$= 11,96 \text{ M}$$

- b) Calculamos con el ácido gastado los gramos de Zn puros en la muestra inicial y luego, con los gramos reales, calculamos la pureza de Zn en la muestra (%).

$$126 \text{ mL HCl} \cdot \frac{11,96 \text{ mol HCl}}{1000 \text{ mL HCl}} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{2 \text{ mol HCl}} \cdot \frac{65,37 \text{ g Zn}}{1 \text{ mol Zn}} =$$

$$= 49,25 \text{ g Zn puros}$$

$$\% \text{ Zn muestra} = \frac{m \text{ Zn}}{m \text{ muestra}} \cdot 100 = \frac{49,25 \text{ g}}{50 \text{ g}} \cdot 100 = 98,51 \%$$

Estructura atómica de la materia

PRESENTACIÓN

- Este tema es muy conocido entre los alumnos, ya que vienen estudiándolo desde 2.º curso de ESO, pero aun así sigue siendo uno de los más difíciles de comprender, por la gran capacidad de abstracción necesaria para entender cómo está formado el interior del átomo. Su estudio en este curso sirve de refuerzo final para sentar la base más teórica de la química y poder aplicarla en estudios superiores, tanto del ámbito de las ingenierías como de las ciencias.
- Resulta especialmente importante hacer hincapié en la diferencia entre átomos que son isótopos, iones (o ambas cosas a la vez) de otro átomo tomado como referencia. Los alumnos se confunden mucho y es fácil de solucionar si manejan con soltura las configuraciones atómica y electrónica de cada átomo, expresada en su notación química. También hay que destacar el empleo adecuado de la calculadora y de los cambios de unidades en las relaciones de energía, longitud de onda y frecuencia para una radiación. Por último, hacer referencia al uso de las condiciones matemáticas para asignar los números cuánticos a un electrón de la corteza atómica.

OBJETIVOS

- Distinguir y comprender los hechos experimentales que llevaron al descubrimiento de las partículas subatómicas (electrón, protón y neutrón) y a la formulación de los modelos atómicos.
- Diferenciar una estructura atómica de una estructura electrónica para un mismo átomo y su relación con los iones o isótopos existentes para un determinado elemento químico.
- Comparar los modelos atómicos clásicos de Rutherford-Bohr con el actual de Schrödinger-Heisenberg.
- Saber la diferencia entre los conceptos de órbita electrónica y orbital atómico.
- Conocer el fundamento de los espectros atómicos y la información que proporcionan sobre la materia.
- Comprender qué es un salto entre niveles energéticos y calcular los parámetros de la radiación asociada.
- Obtener los números cuánticos que describen la situación de los electrones en un átomo y comprender su significado.
- Conocer los principios que rigen el llenado de orbitales atómicos (Aufbau, Pauli y Hund).

CONTENIDOS

Conceptos

- Magnitudes atómicas. N° atómico y n° másico. Iones e isótopos.
- Historia de los modelos atómicos.
- Orígenes de la teoría cuántica. Radiación del cuerpo negro. Efecto fotoeléctrico. Espectros atómicos.
- El modelo atómico de Bohr. Modificaciones al modelo de Bohr. Modelo de Bohr-Sommerfeld. Efecto Zeeman. Espín electrónico.
- Mecánica cuántica. Dualidad onda-corpúsculo. Principio de incertidumbre. Orbitales atómicos y números cuánticos.
- Configuración electrónica. Energía de los orbitales. Proceso Aufbau. Configuración electrónica de los iones.

Procedimientos, destrezas y habilidades

- Determinación de la configuración atómica de un elemento o ion a partir de su notación química.
- Cálculo de la masa relativa de un elemento a partir de las masas de sus isótopos y su abundancia.
- Cálculo de parámetros (E , λ y ν) asociados a una radiación electromagnética.
- Situación de una radiación en su correspondiente lugar del espectro electromagnético.
- Cálculo de energías de transición entre niveles energéticos según el modelo de Bohr.
- Cálculo de la energía necesaria para arrancar un electrón en un metal según el efecto fotoeléctrico.
- Asignación de números cuánticos al electrón en los orbitales a partir del modelo mecano-cuántico.

-
- Determinación de los posibles valores de los números cuánticos para el electrón dentro de un átomo.
 - Establecimiento de configuraciones electrónicas de átomos e iones en estado fundamental.
 - Observación del espectro de algunos elementos.

Actitudes

- Valoración de los avances en la química atómica durante el siglo XX.
- Reflexión sobre el carácter dinámico de la ciencia a través de la evolución de los modelos atómicos.
- Valoración de la repercusión en la vida cotidiana de los descubrimientos y dispositivos relacionados con la investigación atómica (tubos de televisión, fluorescentes, rayos X, radiactividad, etc.).

EDUCACIÓN EN VALORES

1. Educación para la paz

Hacer referencia a la historia del atomismo, desde la parte más teórica a la más aplicada en forma de energía nuclear, que puede ser utilizada para proporcionar energía a la humanidad a través de las centrales nucleares o para producir bombas atómicas o termonucleares. Es importante destacar que científicos destacados como Bohr recibieron el premio Átomos para la paz por oponerse al uso bélico de la energía atómica.

2. Educación para la salud

Es muy importante que los alumnos analicen las posibles consecuencias de estar constantemente sometidos a tanta radiación electromagnética (móviles, arcos de seguridad, torres de alta tensión...), incluso cuando no sea ionizante y en principio no suponga un peligro inmediato para la salud.

CRITERIOS DE EVALUACIÓN

1. Describir y valorar de forma crítica cómo los hechos experimentales justifican la evolución en el planteamiento de los diferentes modelos atómicos.
2. Obtener las configuraciones atómica y electrónica de un átomo o ion a partir de Z .
3. Explicar las diferencias entre átomos isótopos o iones utilizando la cantidad de partículas subatómicas.
4. Señalar diferencias entre modelos atómicos clásicos y el modelo mecano-cuántico.
5. Explicar la diferencia entre el concepto de órbita electrónica y orbital atómico.
6. Explicar el fundamento y la diferencia entre espectros atómicos de absorción y emisión.
7. Calcular E , λ y ν asociadas a un salto electrónico y relacionarlo con una región del espectro.
8. Comprender el concepto de número cuántico y aplicarlo para conocer el estado energético del electrón.
9. Escribir correctamente la configuración electrónica de una especie química.

Estructura atómica de la materia

1. Indica el número de protones, electrones y neutrones en $^{138}_{56}\text{Ba}$.

Al ser eléctricamente neutra, la especie presenta 56 protones, 56 electrones y 82 neutrones.

2. Escribe un símbolo adecuado para la especie con 53 protones, 54 electrones y 78 neutrones.

Al presentar un exceso en un electrón, será una especie cargada negativamente; su símbolo será: $^{131}_{53}\text{X}^-$.

El elemento con número atómico 53 es el yodo; luego el símbolo será: $^{131}_{53}\text{I}^-$.

3. Un ion negativo tiene carga -3 , siendo su número total de electrones 36, y su número másico, 75. Calcula su número de protones y de neutrones.

Al tener carga iónica -3 , habrá ganado 3 electrones. El número de electrones en la especie neutra será, por tanto, 33, que coincidirá con el número de protones.

Se tratará del arsénico: $^{75}_{33}\text{As}^{3-}$.

El número de neutrones será:

$$N = A - Z \rightarrow N = 75 - 33 = 42$$

4. El litio de masa atómica 6,941 u posee dos isótopos naturales, litio-6 y litio-7, con masas atómicas 6,01513 y 7,01601 u, respectivamente. ¿Cuál de ellos tiene mayor abundancia natural?

A simple vista podemos comprobar que el valor de la masa atómica, 6,941 u, está más cercano al valor del isótopo litio-7, y que este será el que se encuentre en mayor abundancia. Para comprobarlo aplicamos la fórmula de la media ponderal, teniendo en cuenta que si el isótopo litio-7 tiene una abundancia $\%_1$; el otro tendrá una abundancia $100 - \%_1$.

$$\begin{aligned} \text{masa atómica} &= \left(\frac{\text{abundancia isótopo 1 (\%)}}{100} \cdot \text{masa del isótopo 1} \right) + \\ &+ \left(\frac{\text{abundancia isótopo 2 (\%)}}{100} \cdot \text{masa del isótopo 2} \right) \\ 6,941 &= \left(\frac{\%_1}{100} \cdot 7,01601 \right) + \left(\frac{100 - \%_1}{100} \cdot 6,01513 \right) \end{aligned}$$

Calculamos y obtenemos; $\%_1 = 92,51 \%$, lo que confirma que el isótopo más abundante es el litio-7.

5. Conteste breve y razonadamente las siguientes preguntas:

- ¿Cómo llegó Rutherford a la conclusión de que toda la masa de un átomo estaba en el centro del mismo?
- ¿Cómo se descubrieron los neutrones?
- ¿Cómo se distribuyen los electrones en el modelo de Thomson?
- ¿Por qué es tan importante la existencia de neutrones en el núcleo atómico?

(C. Madrid, 1998)

- Mediante el experimento de la lámina de oro. Al bombardear dicha lámina con partículas alfa, la mayoría pasaba sin ningún problema, indicando que la mayor parte del átomo estaba vacío. Por otro lado, que alguna de las partículas rebotara indicaba la presencia en el átomo de una zona muy pequeña donde se encontraba la mayor parte de la masa del átomo y la carga positiva.
- Fueron descubiertos por E. Chadwick en 1932, tras detectar su presencia en una serie de radiaciones que eran emitidas tras bombardear berilio con partículas alfa.
- En el modelo de Thomson los electrones se encuentran embebidos dentro de la masa positiva.
- Los neutrones son importantes porque ayudan a compensar las repulsiones que se producirían entre los protones dentro del núcleo.

6. La radiación de longitud de onda 242,4 nm es la longitud de onda más larga que produce la fotodisociación del O_2 . ¿Cuál es la energía del fotón? ¿Y la de un mol de fotones?

Datos: $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$; $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$.

La energía de un fotón viene determinada por la ecuación de Planck.

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

Sustituimos los datos:

$$E = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{242,4 \cdot 10^{-9} \text{ m}}$$

$$E = 8,196 \cdot 10^{-19} \text{ J/fotón}$$

Para calcular la energía de 1 mol de fotones utilizamos el número de Avogadro.

$$E = 8,196 \cdot 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{fotón}} \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ fotón}}{1 \text{ mol}}$$

$$E = 4,936 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$$

Estructura atómica de la materia

7. **Determina la energía cinética y la velocidad de los electrones arrancados de un metal cuando sobre él incide luz de frecuencia 1000 Hz. La frecuencia umbral del metal es de 500 Hz.**

Datos: $h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$; $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$.

Calculamos la energía cinética de los electrones arrancados con la fórmula:

$$E_c = E - E_0 = h\nu - h\nu_0 = h \cdot (\nu - \nu_0)$$

Sustituimos los datos:

$$E_c = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot (1000 - 500) \text{ Hz} \rightarrow E_c = 3,3 \cdot 10^{-31} \text{ J}$$

De la expresión de la energía cinética obtenemos la velocidad de salida:

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 \rightarrow v = \sqrt{\frac{2E_c}{m}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 3,3 \cdot 10^{-31}}{9,11 \cdot 10^{-31}}} \rightarrow v = 0,85 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

8. **La lámpara de vapor de mercurio emite una luz de color ligeramente azul-verdoso. Estos colores proceden de radiaciones de longitudes de onda 4348 Å (azul) y 5461 Å (verde).**

Calcula la energía de un fotón de cada una de estas radiaciones.

Datos: $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$; $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; $h = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

Calculamos las energías de un fotón de las radiaciones de color verde y azul a través de la expresión de Planck.

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

Sustituimos los datos para ambos casos:

$$E_{\text{azul}} = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{4348 \cdot 10^{-10} \text{ m}}$$

$$E_{\text{azul}} = 4,57 \cdot 10^{-19} \text{ J/fotón}$$

$$E_{\text{verde}} = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{5461 \cdot 10^{-10} \text{ m}}$$

$$E_{\text{verde}} = 3,64 \cdot 10^{-19} \text{ J/fotón}$$

Lógicamente la radiación de mayor longitud de onda presenta menor energía, ya que ambas magnitudes son inversamente proporcionales.

9. **En el espectro del hidrógeno se detecta una línea a 1880 nm. ¿Es una línea de la serie de Balmer? Justifícalo.**

Aplicando la ecuación de Rydberg:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

y teniendo en cuenta que para ser una línea de la serie de Balmer, $n_1 = 2$, sustituimos los datos:

$$\frac{1}{1880 \cdot 10^{-9}} = 1,097 \cdot 10^7 \cdot \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Obtenemos un valor de $n_2 = 2,2$.

Se trata de un valor no entero y, además, coincide prácticamente con el valor de n_1 ; por tanto, podemos concluir que no se trata de una línea de la serie de Balmer.

- 10. El R28 de Fernando Alonso, incluido el piloto, tiene una masa de 605 kg. ¿Cuál es la longitud de onda asociada a él si en una recta del circuito de Monza adquirió una velocidad de 320 km/h?**

Dato: $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

En primer lugar expresamos el valor de la velocidad en unidades del SI:

$$v = 320 \frac{\cancel{\text{km}}}{\cancel{\text{h}}} \cdot \frac{1000 \text{ m}}{\cancel{\text{km}}} \cdot \frac{\cancel{\text{h}}}{3600 \text{ s}} = 88,9 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Sustituimos los datos en la ecuación de De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}}{605 \text{ kg} \cdot 88,9 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} \rightarrow \lambda = 1,23 \cdot 10^{-38} \text{ m}$$

- 11. ¿A qué velocidad debe acelerarse un haz de protones para poseer una longitud de onda de De Broglie de 20,0 pm?**

Datos: $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$; $m_p = 1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$.

Tenemos en cuenta que:

$$\lambda = 20,0 \cancel{\text{pm}} \cdot \frac{1 \text{ cm}}{10^{12} \cancel{\text{pm}}} = 20 \cdot 10^{-12} \text{ m}$$

y que:

$$m_{\text{protón}} = 1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Despejamos la velocidad de la ecuación de De Broglie y sustituimos los datos:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \rightarrow v = \frac{h}{m \cdot \lambda} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot 20 \cdot 10^{-12} \text{ m}}$$

$$v = 1,98 \cdot 10^4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

- 12. Conteste breve y razonadamente lo que se plantea en los apartados siguientes:**
- ¿Qué son los modelos atómicos y qué utilidad tienen?
 - Cita dos modelos atómicos que sirvan para indicar la situación energética del electrón.
 - La distribución de todas las partículas que forman parte de los átomos está descrita por los modelos atómicos que ha citado en el apartado b).
 - Explique si hay diferencia entre órbita y orbital.

(C. Madrid, 2002)

- Los modelos atómicos son explicaciones teóricas sobre la estructura interna de los átomos que nos ayudan a comprender el comportamiento de los átomos, su reactividad y sus propiedades.
- El primer modelo que explicó la situación energética del electrón fue el modelo atómico de Bohr; los siguientes modelos: Bohr-Sommerfeld y Schrödinger, también explican la energía del electrón dentro del átomo.
- Sí, en todos los modelos citados se sitúa a protones y neutrones dentro del núcleo atómico y a los electrones girando en órbitas, en los modelos de Bohr y Bohr-Sommerfeld y en orbitales, en el modelo de Schrödinger.
- La diferencia radica en que la posición de los electrones en una órbita está definida perfectamente, mientras que un orbital se define como una zona de máxima probabilidad de encontrar al electrón y no se define su posición con exactitud.

- 13. Dados los siguientes grupos de valores de números cuánticos, indicar cuáles son posibles y cuáles no:**

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

- Sí es posible.
- No es posible, ya que al ser $l = 0$, m_l solo puede ser 0.
- No es posible, ya que si $n = 2$, $l = 0, 1$.
- No es posible; ya que l ha de tener un valor positivo y, además, $m_s = -1/2, +1/2$.

- 14. Indica los valores posibles de los números cuánticos n , l , m_l y m_s para un electrón situado en un orbital 4f.**

(Castilla-La Mancha, 2002)

Para un orbital 4f, $n = 4$; al tratarse de un orbital tipo f, $l = 3$, y por tanto: $m_l = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ y $m_s = -1/2, +1/2$.

15. ¿Qué elemento presenta la misma configuración electrónica que el ion Na^+ ? (Na , $Z = 11$).

(Castilla y León, 2006)

La configuración electrónica del catión Na^+ , que posee 10 electrones, será: $1s^2 2s^2 2p^6$. El elemento neutro con la misma configuración que él será aquel con número atómico $Z = 10$, y este elemento es el neón.

16. Enuncia el principio de máxima multiplicidad de Hund y explícalo con algún ejemplo.

(Aragón, 2004)

Este principio nos dice:

«Los electrones que entran en orbitales degenerados lo hacen ocupando el mayor número posible de ellos, de tal forma que los electrones se coloquen lo más desapareados posible, mientras puedan».

Por ejemplo, en el caso del carbono, con $Z = 6$, los electrones se situarán: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$; así ocupan los dos orbitales p y están lo más desapareados posible.

17. Dadas las siguientes configuraciones electrónicas: a) $1s^2 2s^2 2p^4$; b) $1s^2 2s^3$; c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; d) $1s^2 2p^7$. Indica las que no son posibles y por qué.

La configuración b) no es posible, dado que hay tres electrones en el orbital 2s, lo que incumple el principio de exclusión de Pauli, que nos dice que no puede haber dos electrones con los cuatro números cuánticos iguales.

La d) tampoco es posible, ya que hay siete electrones en los orbitales 2p, lo que incumple de nuevo el principio de exclusión de Pauli.

18. Escribe las configuraciones electrónicas en su estado fundamental de: nitrógeno, argón, magnesio, hierro, ion hierro (II) e ion hierro (III). Indica e identifica los electrones desapareados que existen en cada uno de los átomos e iones anteriores.

N ($Z = 7$): $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. El nitrógeno presenta tres electrones desapareados en los orbitales 2p.

Ar ($Z = 18$): $1s^2 s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. El argón no presenta ningún electrón desapareado.

Mg ($Z = 12$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. El magnesio no presenta ningún electrón desapareado.

Estructura atómica de la materia

Fe ($Z = 26$) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$. Los electrones d se dispondrán de la siguiente manera:



Como se puede observar, el hierro presenta cuatro electrones desapareados.

Fe^{2+} . El catión hierro 2+ habrá perdido los dos electrones más externos, en este caso los del orbital 4s, quedando su configuración: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$. Al igual que en el caso del átomo neutro, también presenta cuatro electrones desapareados.

Fe^{3+} . El catión hierro 3+ ha perdido los tres electrones más externos quedando su configuración: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$. La disposición de los electrones d será:



En este caso habrá cinco electrones desapareados, y los orbitales d aparecen semillenos, lo que le conferirá una estabilidad adicional.

- 19. Enuncia el principio de exclusión de Pauli. ¿Cuál es el número máximo de electrones que puede haber en los orbitales 3d?, ¿y en los 5p? Razona la respuesta.**

El principio de exclusión de Pauli nos dice:

«Dos electrones de un mismo átomo no pueden tener los cuatro números cuánticos iguales».

Por tanto, en un mismo subnivel, con un mismo valor de m , no puede haber más de dos electrones y estos no pueden tener el mismo valor en los cuatro números cuánticos, diferenciándose al menos, en el valor de m_s .

Así, si en cada uno de los cinco orbitales 3d que existen no puede haber más de dos electrones, el total de electrones en los orbitales 3d será de 10. Para los tres orbitales 5p, el razonamiento será análogo, por lo que el número máximo de electrones en estos orbitales será de 6.

- 20. Determina el número de protones, neutrones y electrones en el ion $^{228}\text{Ra}^{2+}$.**

El radio tiene de número atómico $Z = 88$, luego tendrá 88 protones.

Al ser su carga +2, habrá perdido dos electrones, por tanto, tendrá 86.

El número de neutrones será: $N = A - Z = 228 - 88 = 140$.

- 21. ¿Cuál de las siguientes especies: $^{24}\text{Mg}^{2+}$, ^{47}Cr , $^{60}\text{Co}^{3+}$, $^{35}\text{Cl}^-$, $^{120}\text{Sn}^{2+}$, ^{225}Th y ^{90}Sr ...**

- ... tiene igual número de protones que de neutrones?
- ... tiene igual número de neutrones y electrones?
- ... tiene un número de neutrones igual al número de protones más la mitad del número de electrones?

Primero elaboramos una tabla con los datos de todas las especies:

Especie	Z	Protones	Neutrones	Electrones
$^{24}\text{Mg}^{2+}$	12	12	12	10
^{47}Cr	24	24	23	24
$^{60}\text{Co}^{3+}$	27	27	33	24
$^{35}\text{Cl}^{-}$	17	17	18	18
$^{120}\text{Sn}^{2+}$	50	50	70	48
^{225}Th	90	90	135	90
^{90}Sr	38	38	52	38

- a) Al revisar la tabla, vemos que la especie que cumple este requisito es: $^{24}\text{Mg}^{2+}$.
- b) Tras observar la tabla, la especie que cumple este requisito es: $^{35}\text{Cl}^{-}$.
- c) En este caso, tras hacer los cálculos apropiados, vemos que la especie que cumple este requisito es: ^{225}Th .

- 22. El cromo tiene cuatro isótopos naturales. Sus masas y porcentajes de abundancia natural son 49,9461 u, 4,35%; 51,9405 u, 83,79%; 52,9407, 9,50%, y 53,9389 u, 2,36%. Calcula la masa atómica media ponderada del cromo.**

Utilizamos la fórmula de la media ponderal y sustituimos los datos:

$$\text{masa atómica} = \left(\frac{\text{abundancia isótopo 1 (\%)}}{100} \cdot \text{masa del isótopo 1} \right) + \left(\frac{\text{abundancia isótopo 2 (\%)}}{100} \cdot \text{masa del isótopo 2} \right) + \dots$$

$$\text{masa atómica} = \left(\frac{4,35}{100} \cdot 49,9461 \right) + \left(\frac{83,79}{100} \cdot 51,9405 \right) + \left(\frac{9,50}{100} \cdot 52,9407 \right) + \left(\frac{2,36}{100} \cdot 53,9389 \right)$$

$$\text{masa atómica (Cr)} = 51,9961 \text{ u}$$

- 23. Considerando los siguientes datos:**

Átomo	Protones	Neutrones	Electrones
I	40	40	40
II	42	38	42

Los átomos I y II:

- a) Son isótopos.
- b) Pertenecen al mismo elemento.
- c) Tienen el mismo número atómico.

Estructura atómica de la materia

Tras revisar las opciones, no hay ninguna verdadera. Son elementos isóbaros, ya que estos son elementos con distinto número de protones, pero el mismo número másico. Si sumamos protones y neutrones de ambas especies, vemos que el número másico de ambas es 80.

- 24. Uno de los isótopos del hierro es $^{56}_{26}\text{Fe}$. En algunos compuestos, como la hemoglobina de la sangre, el hierro se encuentra con estado de oxidación +2. Calcula el número de protones, electrones y neutrones de este isótopo en la hemoglobina.**

El ion $^{56}_{26}\text{Fe}^{2+}$ de la hemoglobina posee 26 protones, 24 electrones y 30 neutrones.

- 25. El silicio tiene un isótopo mayoritario, ^{28}Si (27,97693 u, 92,21 %), y dos minoritarios, ^{29}Si (28,97649 u) y ^{30}Si (29,97376 u). ¿Cuál es el porcentaje de abundancia natural de los dos isótopos minoritarios? Dato: masa atómica (silicio) = 28,08550 u.**

Si consideramos que el isótopo ^{29}Si tiene una abundancia x , el isótopo ^{30}Si tendrá una abundancia $100 - 92,21 - x$.

Utilizamos la fórmula de la media ponderal y sustituimos los datos:

$$\begin{aligned} \text{masa atómica} &= \left(\frac{\text{abundancia isótopo 1 (\%)}}{100} \cdot \text{masa del isótopo 1} \right) + \\ &+ \left(\frac{\text{abundancia isótopo 2 (\%)}}{100} \cdot \text{masa del isótopo 2} \right) + \dots \\ 28,08550 &= \left(\frac{92,21}{100} \cdot 27,97693 \right) + \left(\frac{x}{100} \cdot 28,97649 \right) + \\ &+ \left(\frac{7,79 - x}{100} \cdot 29,97376 \right) \end{aligned}$$

Las abundancias serán: $^{29}\text{Si} \rightarrow 4,7\%$ y $^{30}\text{Si} \rightarrow 3,09\%$.

- 26. Indique, justificando brevemente la respuesta, qué relación existe entre las especies químicas de cada una de las siguientes parejas:**

a) ^{108}Rh y ^{108}Ag

b) ^{76}Kr y ^{75}Kr

c) $^{54}\text{Co}^{2+}$ y $^{54}\text{Co}^{3+}$

Según las definiciones que se vieron en la teoría para átomos isótopos, isóbaros, isótonos e isoelectrónicos, tendremos:

- a) Distintos elementos con el mismo número másico: son isóbaros.
- b) Mismo elemento con distinto número másico: son isótopos.
- c) Mismo elemento y mismo número másico con distinta carga: son iones distintos.

27. Indique razonadamente si son ciertas o falsas cada una de las siguientes afirmaciones:

- a) Dos iones de carga $+1$ de los isótopos 23 y 24 del sodio ($Z = 11$) tienen el mismo comportamiento químico.
- b) El ion de carga -2 del isótopo 16 del oxígeno ($Z = 8$) presenta la misma reactividad que el ion de carga -1 del isótopo 18 del oxígeno.
- c) La masa atómica aproximada del cloro es 35,5, siendo este un valor promedio ponderado entre las masas de los isótopos 35 y 37, de porcentajes de abundancia 75 y 25 %, respectivamente.
- d) Los isótopos 16 y 18 del oxígeno se diferencian en el número de electrones que poseen.

(C. Madrid, 2002)

- a) Verdadera, ya que son iones del mismo elemento con la misma carga. Los isótopos presentan una reactividad química análoga.
- b) Falsa, ya que al presentar carga distinta su reactividad también lo será. Tendrán distinto número de electrones desapareados, con lo que presentarán distinta tendencia a formar enlaces.
- c) Verdadera. Si realizamos el cálculo de la masa atómica del cloro a través de la media ponderal con la abundancia y masas atómicas de sus isótopos, vemos que obtenemos un valor de 35,5.
- d) Falsa. Al ser isótopos, se diferencian en el número de neutrones que poseen. Si tuviesen distinto número de electrones, serían iones de distinta carga.

28. Razona si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas.

- a) La masa de un átomo es la media ponderada de las masas de sus iones.
- b) Los isótopos 35 y 37 del cloro ($Z = 17$) se diferencian en el número de electrones.
- c) El ion de carga -2 del oxígeno ($Z = 8$) y el ion de carga -1 del oxígeno son isótopos.

(C. Madrid, 2003)

- a) Falsa. Es la media ponderada de las masas de sus isótopos.
- b) Verdadera. Al tener la misma carga, son isoelectrónicos y tendrán la misma reactividad química.
- c) Falsa. Los isótopos se diferencian en el número de neutrones.
- d) Falsa. Al ser iones de distinta carga, tienen distinto número de electrones, pero no de neutrones y, por tanto, no son isótopos.

29. Explica la hipótesis de Planck. Una de las frecuencias utilizadas en telefonía móvil (sistema GSM) es 900 MHz. Las frecuencias de la luz visible varían entre $4,3 \cdot 10^8$ MHz (rojo) y $7,5 \cdot 10^8$ MHz (violeta). ¿Cuántos fotones GSM necesitamos para obtener la misma energía que transmite un solo fotón de luz violeta?

(Cantabria, 2002)

Max Planck propuso que la energía que emitía un cuerpo negro era independiente de la temperatura y además era discreta, solo podría adquirir valores que fueran múltiplos de una cantidad elemental que llamó «cuanto» de energía.

Para una radiación de frecuencia ν , la energía correspondiente será múltiplo de ella:

$$E = h \cdot \nu$$

Siendo h la llamada constante de Planck, $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J · s.

Con esta expresión calculamos la energía emitida por un fotón de luz violeta y por un fotón GSM.

$$E_{\text{violeta}} = h \cdot \nu_{\text{violeta}} = 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 7,5 \cdot 10^8 \cdot 10^6 = 4,9725 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_{\text{GSM}} = h \cdot \nu_{\text{GSM}} = 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 900 \cdot 10^6 = 5,967 \cdot 10^{-25} \text{ J}$$

El número de fotones GSM necesarios para emitir la misma energía que un fotón violeta será igual a:

$$n_{\text{fotones GSM}} = \frac{E_{\text{violeta}}}{E_{\text{GSM}}} = \frac{4,9725 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{5,967 \cdot 10^{-25} \text{ J}} = 8,3 \cdot 10^5 \text{ fotones GSM}$$

30. El espectro visible corresponde a radiaciones de longitud de onda comprendidas entre 450 y 700 nm.

a) Calcule la energía correspondiente a la radiación visible de mayor frecuencia.

b) Razone si es o no posible conseguir la ionización del átomo de litio con dicha radiación.

Datos: $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C; $c = 3 \cdot 10^8$ m · s⁻¹; 1 nm = 10⁻⁹ m;

$h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J · s; primera energía de ionización del litio = 5,40 eV.

(C. Madrid, 2002)

a) La radiación de mayor frecuencia será la de menor longitud de onda, 450 nm. Calculamos su energía con la expresión de Planck.

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

Sustituimos los datos:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{450 \cdot 10^{-9} \text{ m}}$$

$$E = 4,42 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

- b) Primero expresamos el valor de la energía de ionización en julios y la comparamos con el valor de la energía de la luz de 450 nm:

$$E_{\text{ionización}} = 5,40 \text{ eV} \cdot \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1 \text{ eV}} = 8,64 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Como la energía de los fotones de 450 nm es menor que la energía de ionización del litio, esta luz no será capaz de arrancar un electrón al litio.

31. ¿Qué valor de n_2 en la ecuación de Rydberg corresponde a la línea de la serie de Balmer a 389 nm?

Aplicamos la ecuación de Rydberg:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

y sustituimos los datos:

$$\frac{1}{389 \cdot 10^{-9}} = 1,097 \cdot 10^7 \cdot \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Obtenemos un valor de $n_2 = 8$.

32. La serie de Lyman del espectro del hidrógeno puede representarse por la ecuación:

$$\nu = 3,2881 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{ (donde } n = 2, 3, \dots)$$

- Calcula las líneas de esta serie de longitudes de onda máxima y mínima, en nanómetros.
- ¿Cuál es el valor de n que corresponde a la línea espectral a 95,0 nm?
- ¿Hay alguna línea a 108,5 nm?

- a) La longitud de onda máxima corresponderá al salto de menor energía, es decir, del nivel 1 al nivel 2. La frecuencia de esta radiación será:

$$\begin{aligned} \nu &= 3,2881 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) = \\ &= 3,2881 \cdot 10^{15} \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = 2,4661 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

La longitud de onda correspondiente a esta frecuencia será:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{2,4661 \cdot 10^{15} \text{ Hz}}$$

$$\lambda_{\text{máx.}} = 1,216 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 121,6 \text{ nm}$$

Estructura atómica de la materia

La longitud de onda mínima corresponderá al salto de mayor energía, es decir, del nivel 1 al infinito; la frecuencia de esta radiación será:

$$\begin{aligned}\nu &= 3,2881 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) = \\ &= 3,2881 \cdot 10^{15} \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) = 3,2881 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}\end{aligned}$$

La longitud de onda correspondiente a esta frecuencia será:

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{c}{\nu} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{3,2881 \cdot 10^{15} \text{ Hz}} \\ \lambda_{\text{mín.}} &= 9,124 \cdot 10^{-8} \text{ m} = 91,24 \text{ nm}\end{aligned}$$

b) Calculamos la frecuencia correspondiente a esta longitud de onda:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{95 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 3,158 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

Sustituimos este valor en la expresión anterior para calcular el valor de n al que corresponde:

$$3,158 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} = 3,2881 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \rightarrow n = 5$$

c) Actuamos de la misma forma que en el apartado b):

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{108,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 2,765 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

Sustituimos este valor en la expresión anterior, para calcular el valor de n al que corresponde:

$$2,765 \cdot 10^{15} = 3,2881 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \rightarrow n = 2,5$$

Al no obtener un número entero podemos concluir que no habrá ninguna línea a 108,5 nm.

33. Si el trabajo de extracción de la superficie de un determinado material es $E_0 = 2,07 \text{ eV}$:

- ¿En qué rango de longitudes de onda del espectro visible puede utilizarse este material en células fotoeléctricas? Las longitudes de onda de la luz visible están comprendidas entre 380 nm y 775 nm.
- Calcula la velocidad de extracción de los electrones emitidos para una longitud de onda de 400 nm.

Datos: $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$; $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$.

(Castilla y León, 2002)

- a) Primero expresamos el valor de la energía umbral en julios.

$$E_0 = 2,07 \text{ eV} \cdot \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1 \text{ eV}} = 3,312 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Para que podamos extraer electrones de este material necesitamos que la energía de los fotones que inciden sobre él sea mayor que la energía umbral:

$$E_{\text{fotón}} \geq E_0 \rightarrow \frac{h \cdot c}{\lambda} \geq E_0$$

Despejamos la longitud de onda y sustituimos:

$$\lambda \leq \frac{h \cdot c}{E_0} \rightarrow \lambda \leq \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{3,312 \cdot 10^{-19} \text{ J}}$$

$$\lambda \leq 600 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 600 \text{ nm}$$

Dentro del espectro visible arrancarán electrones las radiaciones comprendidas entre 380 y 600 nm.

- b) Según las ecuaciones del efecto fotoeléctrico:

$$h \cdot \nu = h \cdot \nu_0 + \frac{1}{2} m v^2 \rightarrow \frac{h \cdot c}{\lambda} = E_0 + \frac{1}{2} m v^2$$

Sustituimos los datos:

$$\frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{400 \cdot 10^{-9}} = 3,312 \cdot 10^{-19} + \frac{1}{2} \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \cdot v^2 \rightarrow$$

$$\rightarrow v = 6,03 \cdot 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

34. Utiliza la descripción del átomo de Bohr para determinar:

- a) El radio de la sexta órbita de Bohr para el hidrógeno.

- b) La energía del electrón cuando está en esa órbita.

- a) Utilizamos la ecuación:

$$r = n^2 \cdot a; \text{ siendo } a = 0,53 \text{ Å}$$

y sustituimos:

$$r = 6^2 \cdot 0,53 = 19,08 \text{ Å} = 1,908 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

- b) Utilizamos la ecuación:

$$E_n = -\frac{A}{n^2}; \text{ siendo } A = 2,179 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

y sustituimos:

$$E_6 = -\frac{2,179 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{6^2} = -6,053 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

35. Un haz de luz monocromática, de longitud de onda en el vacío 450 nm, incide sobre un metal cuya longitud de onda umbral, para el efecto fotoeléctrico, es de 612 nm. Determina:
- La energía de extracción de los electrones del metal.
 - La energía cinética máxima de los electrones que se arrancan del metal.

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

- a) Utilizamos la ecuación de Planck:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

Sustituimos el dato de la longitud de onda umbral:

$$E_{\text{extracción}} = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{612 \cdot 10^{-9} \text{ m}}$$

$$E_{\text{extracción}} = 3,25 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

- b) Utilizando las fórmulas del efecto fotoeléctrico:

$$h \cdot \nu = h \cdot \nu_0 + E_c \rightarrow \frac{h \cdot c}{\lambda} = E_{\text{extracción}} + E_c$$

$$\frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{450 \cdot 10^{-9}} = 3,25 \cdot 10^{-19} + E_c \rightarrow$$

$$\rightarrow E_c = 1,17 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

36. Sin hacer cálculos detallados, indique cuál de las siguientes transiciones electrónicas requiere que un átomo de hidrógeno absorba mayor cantidad de energía, desde:

a) $n = 1$ a $n = 2$

c) $n = 3$ a $n = 6$

b) $n = 2$ a $n = 5$

d) $n = 9$ a $n = 2$

En el supuesto d) al pasar de un nivel de mayor energía a otro de menor se producirá una emisión y no una absorción.

Para el resto de supuestos, teniendo en cuenta que:

$$E = \text{cte.} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

el valor de la energía depende del valor de la diferencia de fracciones. Hacemos el cálculo para cada uno de estos casos:

- a) $n = 1$ a $n = 2$:

$$\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} = \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} = \frac{3}{4} = 0,75$$

b) $n = 2$ a $n = 5$:

$$\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} = \frac{1}{2^2} - \frac{1}{5^2} = \frac{21}{100} = 0,21$$

c) $n = 3$ a $n = 6$:

$$\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} = \frac{1}{3^2} - \frac{1}{6^2} = \frac{3}{36} = 0,08$$

Vemos que la transición que necesitará mayor energía es la a):

$$0,75 > 0,21 > 0,08$$

37. Determina para el átomo de hidrógeno de Bohr:

a) El radio de la órbita $n = 3$.

b) Si existe una órbita con un radio de $4,00 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$).

c) La energía del nivel correspondiente a $n = 5$.

d) Si existe un nivel de energía de $-25,00 \cdot 10^{-17} \text{ J}$.

a) Utilizamos la ecuación:

$$r = n^2 \cdot a; \text{ siendo } a = 0,53 \text{ \AA}$$

y sustituimos:

$$r = 3^2 \cdot 0,53 = 4,77 \text{ \AA}$$

b) Utilizamos la misma ecuación y despejamos n :

$$n = \sqrt{\frac{r}{a}} = \sqrt{\frac{4,00}{0,53}} \rightarrow n = 2,7$$

Al no ser un número entero, este radio no es posible.

c) Utilizamos la ecuación:

$$E_n = -\frac{A}{n^2}; \text{ siendo } A = 2,179 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

y sustituimos:

$$E_5 = -\frac{2,179 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{5^2} = -8,716 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

d) Utilizamos la misma ecuación y despejamos n :

$$n = \sqrt{\frac{-A}{E_n}} = \sqrt{\frac{-2,179 \cdot 10^{-18}}{-25 \cdot 10^{-17}}}$$

$$n = 0,09$$

Al igual que en el apartado b), al no ser un número entero no existirá un nivel con esa energía.

38. Sabiendo que la energía que posee el electrón de un átomo de hidrógeno en su estado fundamental es 13,625 eV, calcula:

- a) La frecuencia de la radiación necesaria para ionizar el H.
 b) La longitud de onda en nm y la frecuencia de la radiación emitida cuando el electrón pasa del nivel $n = 4$ al $n = 2$.

Datos: $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$; $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

(C. Madrid, 2006)

En primer lugar expresamos la energía del electrón de hidrógeno en julios:

$$E = 13,625 \cancel{\text{ eV}} \cdot \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1 \cancel{\text{ eV}}} = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

- a) Utilizamos la expresión de Planck, despejamos la frecuencia necesaria y sustituimos los datos:

$$E = h \cdot \nu \rightarrow \nu = \frac{E}{h} = \frac{2,18 \cdot 10^{-18}}{6,62 \cdot 10^{-34}} \rightarrow \nu = 3,29 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

- b) Utilizamos la expresión de Rydberg:

$$\nu = 3,2881 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) = 3,2881 \cdot 10^{15} \cdot \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{16} \right)$$

$$\nu = 6,16 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

Para la longitud de onda:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{6,16 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}} \rightarrow \lambda = 4,87 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 487 \text{ nm}$$

39. La frecuencia mínima que ha de tener la luz para extraer electrones de un cierto metal es de $8,5 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$.

- a) Halla la energía cinética máxima de los electrones que emite el metal cuando se ilumina con luz de $1,3 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$ y exprésala en eV.
 b) ¿Cuál es la longitud de onda de De Broglie asociada a esos electrones?

Datos: $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$; $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$; $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

(C. Valenciana, 2002)

- a) Utilizamos las ecuaciones del efecto fotoeléctrico y sustituimos los datos:

$$h \cdot \nu = h \cdot \nu_0 + E_c \rightarrow E_c = h \cdot (\nu - \nu_0)$$

$$E_c = 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot (1,3 \cdot 10^{15} - 8,5 \cdot 10^{14}) = 2,98 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

La expresamos en eV:

$$E_c = 2,98 \cdot 10^{-19} \cancel{\text{ J}} \cdot \frac{1 \text{ eV}}{1,6 \cdot 10^{-19} \cancel{\text{ J}}} = 1,86 \text{ eV}$$

- b) Con el dato de la energía cinética calculamos la velocidad de salida del electrón:

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 \rightarrow$$

$$\rightarrow v = \sqrt{\frac{2 \cdot E_c}{m}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 2,98 \cdot 10^{-19}}{9,1 \cdot 10^{-31}}} = 8,09 \cdot 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Para calcular la longitud de onda asociada utilizamos la expresión de De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 8,09 \cdot 10^5} \rightarrow \lambda = 9 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

40. ¿Qué velocidad ha de tener un electrón para que su longitud de onda de De Broglie sea 200 veces la correspondiente a un neutrón de energía cinética 6 eV?

Datos: $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$; $m_n = 1,7 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$;
 $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

(C. Madrid, 2002)

Calculamos la velocidad del neutrón:

$$E_c = 6 \text{ eV} \cdot \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1 \text{ eV}} = 9,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 \rightarrow$$

$$\rightarrow v = \sqrt{\frac{2 \cdot E_c}{m}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 9,6 \cdot 10^{-19}}{1,7 \cdot 10^{-27}}} = 3,36 \cdot 10^4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Utilizamos la expresión de De Broglie para calcular la longitud de onda asociada al neutrón:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{1,7 \cdot 10^{-27} \cdot 3,36 \cdot 10^4} \rightarrow \lambda = 1,16 \cdot 10^{-11} \text{ m}$$

La longitud de onda del electrón será 200 veces mayor:

$$\lambda_e = 200 \cdot 1,16 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 2,32 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

Calculamos su velocidad asociada:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \rightarrow v = \frac{h}{m \cdot \lambda} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 2,32 \cdot 10^{-9}}$$

$$v = 3,14 \cdot 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

41. a) Explica brevemente la hipótesis de De Broglie.
 b) ¿Qué dice el principio de indeterminación?
 c) Calcula la longitud de onda asociada a una pelota de golf de 50 g de masa que se mueve a una velocidad de 500 km/h.
 Dato: $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

(Cantabria, 2006)

- a) En 1923 Louis de Broglie sugirió que los electrones llevan asociada en su movimiento una onda y dedujo que la longitud de onda asociada a ese movimiento ondulatorio del electrón vendría dada por la ecuación:

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

Siendo m y v la masa y la velocidad del electrón.

- b) Este principio enunciado por Heisenberg en 1927 indica que: «Es conceptualmente imposible conocer simultáneamente y con exactitud el momento lineal, $p = m \cdot v$, y la posición, x , de una partícula en movimiento», siendo el producto de las incertidumbres de la posición y del momento:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

- c) Expresamos la velocidad en unidades SI y calculamos la longitud de onda asociada con la expresión de De Broglie:

$$v = 500 \frac{\text{km}}{\text{h}} \cdot \frac{1000 \text{ m}}{1 \text{ km}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} = 138,9 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{0,05 \cdot 138,9}$$

$$\lambda = 9,55 \cdot 10^{-35} \text{ m}$$

42. Justificar si es posible o no que existan en un átomo electrones con los siguientes números cuánticos.

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

- a) No es posible, ya que l ha de ser positivo.
 b) No es posible; para $l = 1$, $m_l = -1, 0, 1$.
 c) Sí es posible; cumple todas las condiciones.
 d) No es posible; para $n = 1$, $l = 0$.

- 43. Indica los posibles valores de los tres primeros números cuánticos correspondientes a los orbitales 2p y 4d.**

(Canarias, 2004)

Para el orbital 2p, $n = 2$; al tratarse de un orbital p, $l = 1$ y, por tanto, $m_l = -1, 0, 1$.

Para el orbital 4d, $n = 4$; al tratarse de un orbital d, $l = 2$ y, por tanto, $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$.

- 44. Dadas las configuraciones electrónicas para átomos neutros:
M: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ y N: $1s^2 2s^2 2p^6 5s^1$.**

Explique cada una de las siguientes afirmaciones e indique si alguna de ellas es falsa:

- a) La configuración M corresponde a un átomo de sodio.**
- b) M y N representan elementos diferentes.**
- c) Para pasar de la configuración M a la N necesita energía.**

(Aragón, 2002)

- a) Verdadera. Se trata de un alcalino, al presentar en su último nivel un único electrón. Además, al ser este último nivel el 3, se corresponderá con el sodio.
- b) Falsa. Ambos representan un átomo de sodio. En el caso de N se trata de un átomo de sodio excitado.
- c) Verdadera. Como ya hemos dicho, M es un átomo de sodio en su estado fundamental, y N, un átomo de sodio excitado; luego para pasar de M a N necesitaremos aportar energía.

- 45. Sea el elemento X de número atómico 33.**

- a) ¿Cuál es su configuración electrónica?**
- b) ¿Qué tipo de elemento es?**
- c) ¿Cuál es su electrón diferenciador?**
- d) ¿Cuáles son los números cuánticos correspondientes al orbital 4s?**

(Extremadura, 1995)

- a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$.
- b) Dada su configuración electrónica externa, $4s^2 4p^3$, se trata de un elemento del grupo 15 situado en el cuarto periodo. Se trata del arsénico, un semimetal.
- c) Su electrón diferenciador se encontrará en el orbital $4p_z$, por lo que presentará como números cuánticos (4, 1, 1).
- d) El orbital 4s presenta como números cuánticos (4, 0, 0, $\pm 1/2$).

46. Dadas las configuraciones electrónicas: I) $1s^23s^1$; II) $1s^22s^3$; III) $1s^22s^22p^63s^23p^5$ y IV) $1s^22s^22p_x^22p_y^02p_z^0$. Indica razonadamente:
- La que no cumple el principio de exclusión de Pauli.
 - La que no cumple el principio de máxima multiplicidad de Hund.
 - La que, siendo permitida, contiene electrones desapareados.
 - Este principio nos dice: «Dos electrones de un mismo átomo no pueden tener los cuatro números cuánticos iguales». La que no cumple este principio es la opción b) con tres electrones en un orbital s.
 - Este principio nos dice: «Los electrones que entran en orbitales degenerados lo hacen ocupando el mayor número posible de ellos». La opción que no cumple esta regla es la d); la configuración correcta sería: $1s^22s^22p_x^12p_y^12p_z^0$.
 - Las opciones que presentan electrones desapareados son: a), con un electrón desapareado en un orbital 3s (esta es una opción permitida, aunque en un estado excitado), y c), con un electrón desapareado en un orbital $3p_z$.

PRESENTACIÓN

- Hacia la mitad del siglo XIX los químicos habían descubierto un gran número de elementos y determinado sus masas atómicas relativas y muchas de sus propiedades, por lo que necesitaban una clasificación que agrupase juntos los elementos similares. Esta clasificación les ayudaría a concentrarse en las similitudes y diferencias existentes entre los elementos conocidos y a predecir las propiedades de elementos todavía por descubrir. La tabla periódica es un medio para organizar la química y se basa en las configuraciones electrónicas de los elementos. Su estudio ya se ha comenzado en cursos anteriores, aunque no con tanto detalle. Utilizaremos la tabla como marco para examinar algunas propiedades de los elementos: radios atómicos, energías de ionización, afinidades electrónicas. Estas propiedades nos van a ser útiles en el estudio del enlace químico; además, la tabla periódica en sí misma es una guía imprescindible en el estudio posterior de otros contenidos.
- A los alumnos les cuesta especialmente el estudio de la variación periódica de las propiedades físico-químicas de los elementos, tanto a lo largo de un grupo como de un periodo, y la ubicación de los mismos en un lugar concreto de la tabla utilizando la configuración electrónica, ya que confunden el nivel de llenado de un elemento con el periodo al que pertenece.

OBJETIVOS

- Relacionar la configuración electrónica de los elementos con su colocación en el sistema periódico.
- Conocer la evolución histórica del sistema periódico.
- Estudiar la ley periódica de Mendeleiev como eje fundamental de su tabla periódica.
- Conocer la ley de Moseley y el sistema periódico actual.
- Conocer nombres, símbolos y propiedades más importantes de los elementos de los tres primeros periodos y el primer periodo de los metales de transición.
- Manejar el sistema periódico, extraer toda la información que proporciona y utilizarla en el estudio de las propiedades de los distintos elementos.
- Valorar la necesidad de los científicos de proponer modelos y construir teorías, y de la función que estas tienen en el avance de la ciencia.

CONTENIDOS

Conceptos

- Historia del sistema periódico. Tríadas de Döbereiner. Octavas de Newlands. Tabla de Meyer y Mendeleiev. Ley periódica.
- Sistema periódico actual. El número atómico como base de la ley periódica. Tabla periódica y su relación con las configuraciones electrónicas de los elementos.
- Apantallamiento y carga nuclear efectiva. Variación a lo largo de la tabla periódica.
- Propiedades periódicas. Radio atómico. Radio iónico. Energía de ionización. Afinidad electrónica. Electronegatividad.
- Las propiedades físico-químicas y la posición en la tabla periódica. Estudio descriptivo de los grupos de la tabla periódica.

Procedimientos, destrezas y habilidades

- Conocimiento de los elementos de los tres primeros periodos.
- Conocimiento de los elementos de los grupos representativos y el primer periodo de transición.
- Deducción de las propiedades de los elementos a través de su situación en la tabla periódica.
- Colocación de los elementos en la tabla periódica según su configuración electrónica.
- Cálculo de la carga nuclear efectiva.
- Aplicación del concepto de carga nuclear efectiva al estudio de las propiedades periódicas.
- Ordenación de distintos elementos de la tabla periódica según su *EI*, *AE* y *EN*.
- Ordenación de distintos elementos según su tamaño (radio iónico y radio atómico).

Actitudes

- Observación de la aplicación del método científico en la evolución de las leyes periódicas.
- Reconocimiento de la visión dinámica de la investigación en química a partir de las aportaciones de teorías y modelos sucesivos que mejoran y complementan los anteriores.

EDUCACIÓN EN VALORES

1. Educación para la igualdad entre los sexos

Hacer hincapié en la figura de la química Marie Curie como la primera mujer que descubrió un elemento químico, por lo que recibió su segundo premio Nobel. Es interesante estudiar su biografía y entender cómo pudo compaginar su vida personal con la profesional gracias al valor que su marido concedió a su trabajo y a la ayuda familiar recibida por los dos en el cuidado de sus hijas.

2. Educación del consumidor

Se puede hacer reflexionar al alumno sobre la presencia de los elementos químicos de la tabla en nuestra sociedad, y concretamente en nuestras compras a través de un pequeño estudio de la composición de los alimentos, ropas, calzado, etc.

CRITERIOS DE EVALUACIÓN

1. Predecir por su configuración electrónica la posición de un elemento en la tabla periódica.
2. Justificar la posición de los elementos en la tabla periódica en función de su estructura electrónica.
3. Describir la evolución histórica de la clasificación periódica.
4. Explicar la ley periódica de Mendeleiev.
5. Conocer el sistema periódico actual.
6. Conocer la posición, el nombre, el símbolo y las propiedades de los elementos de los tres primeros periodos y el primer periodo de los metales de transición.
7. Relacionar las propiedades periódicas de los elementos con su posición en la tabla.
8. Conocer los conceptos de *EI*, *AE*, *EN*, radio atómico e iónico y su variación a lo largo de un periodo y un grupo.
9. Comprender la evolución histórica del sistema periódico dentro de la función que en la evolución de la ciencia cumplen las modificaciones que llevan a la sustitución de una teoría por otra.

1. Justifica por qué el segundo y tercer periodo poseen 8 elementos, y el cuarto y quinto, 18 elementos.

En el segundo y tercer periodo se sitúan los elementos que introducen sus últimos electrones en los orbitales 2s; 2p y 3s; 3p, respectivamente. Por tanto, en estos periodos existen 8 elementos:

- Dos elementos situados en los grupos 1 y 2 ($2s^1$ y $2s^2$; $3s^1$ y $3s^2$).
- Seis elementos en los grupos 13 al 18 ($2p^1$ a $2p^6$; $3p^1$ a $3p^6$).

En el cuarto periodo se sitúan los elementos que introducen sus últimos electrones en los orbitales 4s, 3d y 4p. Por tanto, en este periodo existen 18 elementos:

- Dos elementos en los grupos 1 y 2 ($4s^1$ y $4s^2$).
- Diez elementos en los grupos 3 al 12 ($3d^1$ a $3d^{10}$).
- Seis elementos en los grupos 13 al 18 ($4p^1$ a $4p^6$).

En el quinto periodo se sitúan los elementos que introducen sus últimos electrones en los orbitales 5s, 4d y 5p.

Por tanto, en este periodo existen 18 elementos:

- Dos elementos en los grupos 1 y 2 ($5s^1$ y $5s^2$).
- Diez elementos en los grupos 3 al 12 ($4d^1$ a $4d^{10}$).
- Seis elementos en los grupos 13 al 18 ($5p^1$ a $5p^6$).

2. ¿A qué grupo pertenece el elemento X cuya especie X^{2-} tiene 8 electrones en el nivel de valencia?

Al poseer 8 electrones en su capa de valencia cuando se encuentra con dos cargas negativas, nos indica que en estado neutro presenta 6 electrones en dicha capa, lo cual se corresponde con los elementos del grupo 16 (O, S, Se, Te, Po).

3. La configuración electrónica del ion X^{3-} es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

a) ¿Cuál es el número atómico y el símbolo de X?

b) ¿A qué grupo y periodo pertenece ese elemento?

c) Razona si el elemento X posee electrones desapareados.

(Andalucía, 2007)

- El ion presenta 18 electrones; al tener tres cargas negativas el ion habrá captado tres electrones, luego en su estado neutro tendría 15 electrones, $Z = 15$. Este número atómico se corresponde con el fósforo (P).
- En su estado neutro, el elemento presenta 5 electrones en su capa de valencia y en el nivel 3 ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$); por tanto, pertenecerá al grupo 15, tercer periodo.

- c) Dada su configuración, y según la regla de la máxima multiplicidad de Hund: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$. Vemos que posee tres electrones desapareados.

4. Calcula la carga nuclear efectiva sobre el electrón más externo de $_{13}\text{Al}$ y $_{14}\text{Si}$.

En primer lugar obtenemos la configuración electrónica del Al:
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$.

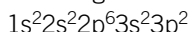
Los electrones del kernel son: $1s^2 2s^2 2p^6$; en total, 10 electrones.
 Su apantallamiento será: $10 \cdot 1 = 10$.

Los electrones $3s^2$ ejercen un apantallamiento menor que 1, que no podemos cuantificar y que simbolizamos como: $a(3s^2)$.

La carga nuclear efectiva será:

$$Z^* = Z - a = 13 - 10 - a(3s^2) \rightarrow Z^* = 3 - a(3s^2)$$

En primer lugar obtenemos la configuración electrónica del Si:



Los electrones del kernel son: $1s^2 2s^2 2p^6$; en total, 10 electrones.
 Su apantallamiento será: $10 \cdot 1 = 10$.

Los electrones $3s^2 3p^1$ ejercen un apantallamiento menor que 1, que no podemos cuantificar y que simbolizamos como: $a(3s^2 3p^1)$.

La carga nuclear efectiva será:

$$Z^* = Z - a = 14 - 10 - a(3s^2 3p^1) \rightarrow Z^* = 4 - a(3s^2 3p^1)$$

5. Calcula la carga nuclear efectiva de $_8\text{O}$ y $_{16}\text{S}$.

En primer lugar obtenemos la configuración electrónica del O:
 $1s^2 2s^2 2p^4$.

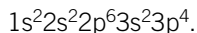
Los electrones del kernel son: $1s^2$; en total, 2 electrones.
 Su apantallamiento será: $2 \cdot 1 = 2$.

Los electrones $2s^2 2p^3$ ejercen un apantallamiento menor que 1, que no podemos cuantificar y que simbolizamos como: $a(2s^2 2p^3)$.

La carga nuclear efectiva será:

$$Z^* = Z - a = 8 - 2 - a(2s^2 2p^3) \rightarrow Z^* = 6 - a(2s^2 2p^3)$$

Ahora obtenemos la configuración electrónica del S:



Los electrones del kernel son: $1s^2 2s^2 2p^6$; en total, 10 electrones.
 Su apantallamiento será: $10 \cdot 1 = 10$.

Los electrones $3s^2 3p^3$ ejercen un apantallamiento menor que 1, que no podemos cuantificar y que simbolizamos como: $a(3s^2 3p^3)$.

La carga nuclear efectiva será:

$$Z^* = Z - a = 16 - 10 - a(3s^2 3p^3) \rightarrow Z^* = 6 - a(3s^2 3p^3)$$

6. Estudia cómo variará la carga nuclear efectiva de: Na y S; C y Sn; Ge y Br.

Na y S son ambos elementos del tercer periodo. Dentro de un mismo periodo, el kernel es el mismo, y se va añadiendo un electrón más con un apantallamiento menor que 1, frente a un aumento del número atómico, Z , en una unidad. El efecto final será un aumento progresivo de la carga nuclear efectiva sobre el electrón más externo al movernos hacia la izquierda del periodo.

Por tanto, $Z^*(S) > Z^*(Na)$.

C y Sn son elementos del grupo 14. Dentro de un mismo grupo, como la configuración electrónica de la capa de valencia es la misma, aumentarán en la misma medida Z y el apantallamiento, de tal manera que la carga nuclear efectiva no variará.

Por tanto, $Z^*(C) = Z^*(Sn)$.

Br y Ge son elementos del cuarto periodo. Como ya hemos visto, la carga nuclear efectiva aumenta hacia la izquierda del periodo; luego, $Z^*(Br) > Z^*(Ge)$.

7. Dadas las siguientes configuraciones electrónicas externas: ns^2np^3 ; ns^2np^5 ; ns^2np^6 .

Identificar el grupo del sistema periódico al que corresponda cada una de ellas.

Para $n = 3$ escribir la configuración electrónica completa del elemento resultante en cada uno de los tres casos y nómbralo.

Indicar, razonando brevemente la respuesta, el orden esperado para sus radios atómicos.

(Aragón, 2008)

- ns^2np^3 , al poseer 5 electrones en la capa de valencia, se trata del grupo 15; ns^2np^5 , al poseer 7 electrones en la capa de valencia, se trata del grupo 17; ns^2np^6 , al poseer 8 electrones en la capa de valencia, se trata del grupo 18.
- $1s^22s^22p^63s^23p^3$. Elemento del grupo 15, situado en el tercer periodo; es el fósforo, P.

$1s^22s^22p^63s^23p^5$. Elemento del grupo 17, situado en el tercer periodo; es el cloro, Cl.

$1s^22s^22p^63s^23p^6$. Elemento del grupo 18, situado en el tercer periodo; es el argón, Ar.
- En los elementos que pertenecen a un mismo periodo se incorporan electrones al mismo nivel de energía y la carga nuclear efectiva va aumentando, ejerciendo una mayor atracción sobre dichos electrones de la capa de valencia y logrando una disminución del radio atómico. Por tanto, radio (P) < radio (Cl) < radio (Ar).

8. ¿Cómo serán los tamaños del protón, H^+ , y del hidruro, H^- , en comparación con el del átomo de H? Razone su respuesta.

(Castilla-La Mancha, 2006)

La Z^* en los cationes es mayor que en el elemento neutro. Esta mayor atracción hace que el catión tenga un menor tamaño. Por el contrario, en los aniones disminuye Z^* y aumenta el tamaño del radio. Por tanto, el tamaño de las especies será:
radio (H^+) < radio (H) < radio H^- .

9. Un elemento químico A presenta propiedades semejantes al oxígeno. ¿Qué configuración electrónica tendrá en su nivel de valencia?

Si presenta propiedades semejantes, se tratará de un elemento de su mismo grupo; es decir, del grupo 16, con seis electrones en la capa de valencia y, por tanto, su configuración en esta capa será: ns^2np^4 .

10. Entre las alternativas que se muestran abajo, indica las que contienen afirmaciones exclusivamente correctas sobre los elementos cuyas configuraciones electrónicas se muestran a continuación.

Elemento	Configuración electrónica
A	$1s^22s^22p^63s^1$
B	$1s^22s^22p^4$
C	$1s^22s^22p^63s^23p^64s^2$
D	$1s^22s^22p^63s^23p^6$
E	$1s^22s^22p^63s^23p^5$

- a) El elemento C es un gas noble y el elemento B es un halógeno.
 b) Los elementos A y C se sitúan, respectivamente, en el tercer y cuarto periodos.
 c) El elemento E es un anfígeno y se sitúa en el quinto periodo.
 d) El elemento B es un halógeno del segundo periodo, y el elemento D se sitúa en el sexto periodo.
 e) El elemento A es un metal alcalinotérreo.
- a) Falsa. La configuración del elemento C corresponde a un alcalinotérreo, Ca, y la del B, a un elemento del grupo 16, O.
 b) Verdadera. El último nivel del elemento A (Na) es el nivel tres; por tanto, se encontrará en el tercer periodo. El último nivel del elemento C (Ca) es el nivel cuatro; por tanto, se encuentra en el cuarto periodo.

- c) Falsa. La configuración de E es la de un halógeno del tercer periodo, Cl.
- d) Falsa. Ya hemos visto que B pertenece al grupo 16, aunque sí se encuentra en el segundo periodo. Además, D llena el nivel 3; por tanto, se encuentra en el tercer periodo. D es un gas noble, Ar.
- e) Verdadera. La configuración de A se corresponde con la de un alcalino, con un electrón en la capa de valencia, Na.

11. Las vitaminas A, C y E poseen propiedades antioxidantes, por eso son importantes por su acción antirradicales libres. La vitamina E, por ejemplo, cuando interacciona con el selenio, origina una potente acción inhibidora de los radicales libres. En relación con el selenio podemos afirmar que:

- a) Se encuentra en el tercer periodo de la tabla periódica.
- b) Posee cuatro electrones en el nivel más externo.
- c) Presenta un acentuado carácter metálico.
- d) Posee tendencia a formar iones de carga positiva.
- e) Presenta seis electrones en su nivel más externo.

El selenio es un elemento del grupo 16 y cuarto periodo. Su configuración de la capa de valencia será: $4s^2 4p^4$. Tendrá, por tanto, tendencia a captar dos electrones y formar aniones, presentando carácter no metálico. Según esto, la afirmación correcta será la e).

12. Un elemento químico que pertenece al grupo 2 pierde dos electrones. ¿A qué grupo corresponderá la configuración electrónica del ion formado?

Los elementos del grupo 2 son alcalinotérreos con una configuración en su capa de valencia ns^2 ; al perder dos electrones, adquirirán la configuración del gas noble anterior $(n-1)s^2 p^6$. El ion formado tendrá una configuración como la de los elementos del grupo 18.

13. Relacione configuraciones electrónicas con la ordenación periódica de los elementos.

(P. Asturias, 2006)

Según vimos en la teoría, la posición de los elementos dentro de la tabla está relacionada con sus configuraciones electrónicas.

- Grupo 1: configuración ns^1 .
- Grupo 2: configuración ns^2 .
- Grupo 3 al 12: configuración $(n-1)d^1$ a $(n-1)d^{10}$.
- Grupos 13 a 18: configuración $ns^2 np^1$ a $ns^2 np^6$.

- 14. Sean los elementos A y B cuyos números atómicos son 5 y 17. Escribe su configuración electrónica e identifícalos.**

(Castilla-La Mancha, 2007)

A: $1s^2 2s^2 2p^1$. Elemento del grupo 13, segundo periodo;
se trata del boro, B.

B: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Elemento del grupo 17, tercer periodo;
se trata del cloro, Cl.

- 15. La configuración electrónica del Zn es: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$.**

Indicar:

- 1) Su número atómico.**
- 2) El periodo en el que se encuentra.**
- 3) Su valencia iónica.**
- 4) El nombre del grupo de metales al que pertenece.**

(Extremadura, 2006)

- 1) Al tratarse de un elemento neutro su número atómico se puede igualar al número de electrones; contando estos, $Z = 30$.
- 2) Su último nivel de llenado es el cuatro, luego pertenecerá al cuarto periodo.
- 3) Tendrá tendencia a perder los dos electrones del nivel $4s^2$, lo que le conferirá una estabilidad adicional. Su valencia iónica será, por tanto, +2.
- 4) Dada la configuración de la capa de valencia, $3d^{10} 4s^2$, se trata de un elemento del grupo 12, que se corresponde con los metales de transición.

- 16. Escribe la configuración electrónica correspondiente al estado fundamental de:**

- a) El elemento de número atómico 43.**
- b) El cuarto gas noble.**
- c) El elemento del tercer periodo con mayor radio atómico.**
- d) El elemento del grupo 13 de mayor carácter metálico.**

Indica en cada caso el símbolo y el nombre del elemento.

(R. Murcia, 2007)

- a) La configuración de este elemento será: $[Kr] 5s^2 4d^5$. Se trata de un elemento del grupo 7, periodo 5. Es el tecnecio, Tc.
- b) El cuarto gas noble es el kriptón, Kr, y su configuración electrónica será: $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^6$.
- c) El radio disminuye al avanzar en el periodo, luego el de mayor radio atómico será el primer elemento del periodo, es decir, el sodio, Na. Su configuración electrónica es: $[Ne] 3s^1$.

- d) El carácter metálico aumenta al bajar en el grupo; el de mayor carácter metálico será el último elemento del grupo 13, es decir, el talio, Tl. Su configuración electrónica es: $[\text{Xe}] 5d^{10}6s^26p^1$.

- 17. Describa la configuración electrónica de los elementos aluminio, cobre, fósforo y potasio en su estado fundamental. Indique su ubicación en el sistema periódico (grupo y periodo) y los electrones de valencia de cada uno de ellos.**

Datos: números atómicos: Al = 13; Cu = 29; P = 15; K = 19.

(C. F. Navarra, 2008)

Al: $[\text{Ne}] 3s^23p^1$. Dada su configuración de la capa de valencia con tres electrones en ella, se encuentra en el grupo 13. Llena el nivel 3, por lo que es un elemento del tercer periodo.

Cu: $[\text{Ar}] 4s^13d^{10}$. Se trata de una de las excepciones; el presentar el subnivel 3d completo le confiere una estabilidad adicional que hace que promocione un electrón del subnivel 4s al 3d. El ser una excepción y que presente un subnivel $3d^{10}$ no debe confundirnos, ya que pertenece al grupo 11. Al ser su último nivel el $4s^1$, pertenece al cuarto periodo y presenta un electrón en su capa de valencia.

P: $[\text{Ne}] 3s^23p^3$. Dada su configuración de la capa de valencia con cinco electrones en ella, se encuentra en el grupo 15. Llena el nivel 3, por lo que es un elemento del tercer periodo.

K: $[\text{Ar}] 4s^1$. Dada su configuración de la capa de valencia con un electrón en ella, se encuentra en el grupo 1, el de los alcalinos. Llena el nivel 4, por lo que es un elemento del cuarto periodo.

- 18. Dadas las siguientes configuraciones electrónicas de los niveles de energía más externos, identifique el grupo de la tabla periódica al que pertenece. Indique el símbolo, el número atómico y el periodo del primer elemento de dicho grupo.**

a) ns^2np^4

c) ns^2np^1

b) ns^2

d) ns^2np^5

(C. Madrid, 2007)

a) Al tener seis electrones en la capa de valencia, se trata del grupo 16. El primer elemento de este grupo es el oxígeno, O, que se encuentra en el segundo periodo. Su configuración electrónica será: $1s^22s^22p^4$, luego $Z = 8$.

b) Al tener dos electrones en la capa de valencia, se trata del grupo 2. El primer elemento de este grupo es el berilio, Be, que se encuentra en el segundo periodo. Su configuración electrónica será: $1s^22s^2$, luego $Z = 4$.

- c) Al tener tres electrones en la capa de valencia, se trata del grupo 13. El primer elemento de este grupo es el boro, B, que se encuentra en el segundo periodo. Su configuración electrónica será: $1s^2 2s^2 2p^1$, luego $Z = 5$.
- d) Al tener siete electrones en la capa de valencia, se trata del grupo 17. El primer elemento de este grupo es el flúor, F, que se encuentra en el segundo periodo. Su configuración electrónica será: $1s^2 2s^2 2p^5$, luego $Z = 9$.

19. Justificar la influencia de la carga nuclear sobre el radio de un ion y comparar los radios.

(P. Asturias, 2007)

En el caso de los cationes, al perder electrones habrá un menor apantallamiento para un mismo número atómico, con lo que Z^* en los cationes será mayor que en el elemento neutro. Esta mayor atracción hará que el catión tenga un menor tamaño. En los aniones se produce el efecto contrario; aumentan los electrones, con lo que aumenta el apantallamiento para un mismo número atómico, disminuye Z^* y aumenta el tamaño del radio. Por tanto, $r(\text{catión}) < r(\text{neutro}) < r(\text{anión})$.

20. Justificar la diferencia de tamaño atómico en función de la carga nuclear efectiva.

(P. Asturias, 2006)

En los elementos que pertenecen a un mismo periodo se incorporan electrones al mismo nivel de energía, pero la carga nuclear efectiva va aumentando a lo largo del periodo, por lo que ejerce una mayor atracción sobre dichos electrones de la capa de valencia y logra una disminución del radio atómico. Por tanto, los radios atómicos de un periodo disminuyen de izquierda a derecha.

En elementos pertenecientes a un mismo grupo, la carga nuclear efectiva no varía, pero sí cambia el número de niveles de llenado, por lo que irá aumentando el radio atómico a lo largo del grupo. Por tanto, los radios atómicos de un grupo aumentan de arriba abajo.

21. Dadas las especies químicas Ne y O^{2-} , razone la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

- Ambas especies poseen el mismo número de electrones.
- Ambas especies poseen el mismo número de protones.
- El radio del ion óxido es mayor que el del átomo de neón.

(Andalucía, 2007)

- a) Verdadera. El Ne es un gas noble del segundo periodo, luego su configuración será $1s^2 2s^2 2p^6$, con 10 electrones. El O es un elemento del grupo 16, segundo periodo, y su configuración electrónica será: $1s^2 2s^2 2p^4$. El O^{2-} ha ganado dos electrones, siendo su configuración: $1s^2 2s^2 2p^6$, también con 10 electrones.
- b) Falsa. Al ser elementos diferentes presentan diferente número atómico y diferente número de protones; 10 el Ne y 8 el O^{2-} .
- c) Verdadera. Por un lado, ambos elementos se encuentran en el mismo periodo y en un periodo el radio disminuye de izquierda a derecha, luego $r(\text{Ne}) < r(\text{O})$. Además, los aniones son más grandes que sus elementos neutros de partida, por lo que el radio de O^{2-} será todavía mayor que el de Ne. $r(\text{Ne}) << r(O^{2-})$.

22. Los números atómicos del oxígeno, el flúor y el sodio son, respectivamente, 8, 9 y 11.

- a) Razone cuál de los tres elementos tendrá un radio atómico mayor.**
- b) Razone si el radio del ion fluoruro será mayor o menor que el radio atómico del flúor.**

(Cataluña, 2008)

- a) Por sus configuraciones electrónicas: Na ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$), O ($1s^2 2s^2 2p^4$) y F ($1s^2 2s^2 2p^5$), vemos que O y F se encuentran en el segundo periodo y el Na es el primer elemento del tercer periodo. El radio aumenta en el grupo de arriba abajo y disminuye en el periodo de izquierda a derecha. El Na se encuentra más abajo y más a la izquierda; por tanto, será el elemento con mayor radio atómico.
- b) En los aniones aumentan los electrones de la capa de valencia, aumentando el apantallamiento para un mismo número atómico, disminuyendo Z^* y aumentando el tamaño del radio. Por tanto, el radio del ion fluoruro será mayor que el radio atómico del flúor.

23. Los siguientes iones: O^{2-} , F^- , Na^+ , Mg^{2+} , tienen todos 10 electrones.

- a) Explicar cuántos protones tiene cada uno.**
- b) Explicar cuál tiene el mayor y cuál el menor radio iónico.**
- c) Explicar cuál de los átomos correspondientes (O, F, Na, Mg) tiene el mayor radio atómico.**
- d) Explicar cuál de los mismos átomos tiene el menor radio atómico.**

(País Vasco, 2006)

- a) O^{2-} ha captado dos electrones; si el ion tiene 10, el átomo neutro del que procede tendría 8 y, por tanto, 8 protones en el núcleo, al igual que O^{2-} .

F^- ha captado un electrón, por lo que el átomo del que procede tendría 9 y, por tanto, 9 protones en el núcleo, al igual que F^- .

Na^+ ha perdido un electrón, por lo que el átomo del que procede tendría 11 y, por tanto, 11 protones en el núcleo, al igual que Na^+ .

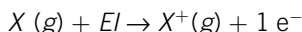
Mg^{2+} ha perdido dos electrones, por lo que el átomo del que procede tendría 12 y, por tanto, 12 protones en el núcleo, al igual que Mg^{2+} .

- b) Los aniones presentan mayor radio atómico que los átomos neutros de los que proceden; el O^{2-} , con dos cargas negativas, será el que mayor radio presente. Por otro lado, los cationes ven reducido su radio por una mayor atracción del núcleo, luego el Mg^{2+} , con dos cargas positivas, presentará el menor radio.
- c) O y F se encuentran en el segundo periodo, y Na y Mg, en el tercer periodo. El radio atómico disminuye de izquierda a derecha en el periodo y aumenta de arriba abajo en el grupo. El Na, más a la izquierda y más abajo, será el que tenga mayor radio atómico.
- d) Por el mismo razonamiento anterior, el flúor, más a la derecha y más arriba, será el que presente menor radio atómico.

24. Definir correctamente el concepto de primera energía de ionización y señalar la influencia que sobre ella ejerce el diferente nivel energético del electrón extraído.

(P. Asturias, 2007)

Definimos primera energía de ionización, EI , como la mínima energía necesaria para que un átomo neutro, X , en estado gaseoso, y en su estado electrónico fundamental, ceda un electrón de su nivel externo y dé lugar a un ion monopositivo, X^+ , también en estado gaseoso fundamental.

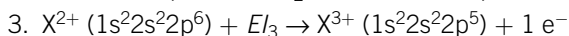
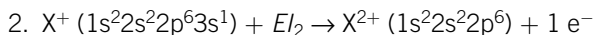
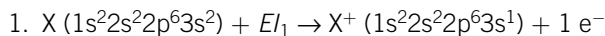


La diferencia de nivel hace referencia a la variación de energía de ionización dentro de un grupo. En un grupo, el radio atómico va aumentando y la carga nuclear efectiva permanece constante, por lo que los electrones estarán cada vez menos atraídos y habrá que suministrar menos energía para arrancarlos. La energía de ionización de un grupo disminuye de arriba abajo.

25. Las tres primeras energías de ionización de un elemento químico son 738, 1450 y 7730 kJ · mol⁻¹. Sabiendo que se trata de un elemento perteneciente al tercer periodo del sistema periódico, indicar razonadamente a qué grupo pertenece y su configuración electrónica.

(Castilla-La Mancha, 2007)

Observamos un aumento importante entre la segunda energía de ionización y la tercera, lo que nos hace pensar en un elemento del segundo grupo. Al encontrarse en el tercer periodo su configuración será: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. Al ir arrancando electrones irá pasando a:



Al pasar de 2 a 3 pierde la estructura de gas noble, lo que justifica el aumento tan elevado de E_2 a E_3 .

26. Indicar razonadamente:

a) Qué tienen en común los siguientes átomos e iones:

Na^+ , Ne , F^- y O^{2-} .

b)Cuál es el orden de sus valores de potencial de ionización.

Datos: números atómicos: Na = 11; Ne = 10; F = 9; O = 8.

(Castilla-La Mancha, 2007)

a) Todos son elementos isoelectrónicos, con el mismo número de electrones.

- Na^+ ha perdido un electrón, luego tendrá 10.
- Ne tiene $Z = 10$, luego tendrá 10 electrones.
- F^- ha ganado un electrón, luego tendrá 10.
- O^{2-} ha ganado dos electrones, luego tendrá también 10 electrones.

b) O, F y Ne son elementos del segundo periodo y el Na es el primer elemento del tercer periodo. El potencial o energía de ionización aumenta de izquierda a derecha en el periodo y disminuye de arriba abajo en el grupo. Por otro lado, todos ellos presentan la estructura de gas noble, por lo que será difícil arrancarles un electrón. Otra variable a tener en cuenta es la especial dificultad que presentará el Na^+ , con carga positiva, a dejarse arrancar un segundo electrón. Teniendo todos estos factores en cuenta, el orden será: $O^{2-} < F^- < Ne < Na^+$.

27. Se tienen dos elementos, uno de $Z = 35$ y otro cuyos electrones de mayor energía poseen la configuración $4s^2$.

a) Indicar la posición de cada uno de ellos en el sistema periódico y la valencia covalente más probable de cada uno.

b) Justificar cuál tiene mayor potencial de ionización.

(Cantabria, 2006)

- a) La configuración del primero será: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$.
Se trata de un elemento del grupo 17 situado en el cuarto periodo (Br). Tendrá tendencia a captar un electrón, luego su covalencia más probable será -1 . En el caso del otro elemento nos indican que los electrones de la capa de valencia (mayor energía) están en el subnivel $4s^2$; por tanto, se trata de un elemento del grupo 2, cuarto periodo (Ca). Tendrá tendencia a perder dos electrones, por lo que su covalencia más probable será $+2$.
- b) Ambos son elementos del cuarto periodo y la energía de ionización aumenta de izquierda a derecha dentro de un mismo periodo, luego el de mayor energía de ionización será el elemento con $Z = 35$, situado más a la derecha.

28. La configuración electrónica de la capa de valencia de un elemento A es $3s^2 p^5$.

- a) Justificar si se trata de un metal o un no metal.
b) Indicar, razonadamente, un elemento que posea mayor potencial de ionización que A.
c) Indicar, razonadamente, un elemento que posea menor potencial de ionización que A.

(Andalucía, 2007)

- a) Tiene 7 electrones en la capa de valencia, por lo que pertenece al grupo 17, periodo 3, y tendrá tendencia a captar un electrón, formando aniones. Se tratará, por tanto, de un no metal.
- b) El potencial de ionización disminuye al bajar en el grupo. Un elemento del grupo 17, situado en el periodo 2 tendrá mayor potencial de ionización que él; es el caso del flúor.
- c) El potencial de ionización aumenta de izquierda a derecha en el periodo, por lo que cualquier elemento del tercer periodo situado más a la izquierda que nuestro elemento tendrá menor potencial de ionización que él; por ejemplo, el azufre.

29. Escoger la respuesta acertada. En cuanto a la energía de ionización:

- a) Aumenta a medida que aumenta el número atómico del elemento.
b) Disminuye a medida que aumenta el número atómico del elemento.
c) En los metales alcalinos aumenta a medida que aumenta el número atómico del elemento.
d) En los halógenos disminuye a medida que aumenta el número atómico del elemento.

(Cataluña, 2007)

La energía de ionización aumenta de izquierda a derecha en el periodo y disminuye de arriba abajo en el grupo. Siguiendo estas premisas, la respuesta acertada será la d).

30. Las siguientes configuraciones electrónicas corresponden a átomos neutros cuyas configuraciones son: X: $1s^2 2s^2 2p^6$; Y: $1s^2 2s^2 2p^5 3s^1$.

Indicar cuál de las siguientes afirmaciones es incorrecta:

- a) El elemento con la configuración Y pertenece al tercer periodo.
- b) El elemento con la configuración X es un gas noble.
- c) Las configuraciones X e Y pertenecen a un mismo elemento.
- d) La energía de ionización asociada a la configuración Y es más pequeña que la de la configuración X.

(Cataluña, 2008)

X es un elemento del grupo 18, gases nobles, del segundo periodo, y presenta su configuración en estado fundamental. En el caso de Y se trata del mismo elemento, pero con una configuración excitada. Por tanto, la afirmación incorrecta es la a), ya que Y, al igual que X, se encuentra en el segundo periodo. La d) es correcta, ya que al presentar Y una configuración excitada será más fácil arrancarle un electrón y, por tanto, la energía de ionización será menor.

31. Dados los elementos A ($Z = 20$) y B ($Z = 35$), responda a las siguientes cuestiones:

- a) Indique las configuraciones electrónicas de dichos elementos.
- b) Indique a qué grupo y periodo pertenecen.
- c) ¿Cuál de ellos tendrá mayor potencial de ionización?

(Canarias, 2007)

- a) Las configuraciones son: A: $[\text{Ar}]4s^2$ y B: $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^5$.
- b) A, con dos elementos en la capa de valencia, pertenece al segundo grupo, cuarto periodo. B, con siete electrones en la última capa, pertenece al grupo 17, cuarto periodo.
- c) El potencial de ionización aumenta de izquierda a derecha en el periodo, luego de los dos el de mayor potencial de ionización será el B.

32. La configuración electrónica de un elemento es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$:

- a) ¿Se trata de un metal o de un no metal? ¿A qué grupo y periodo de la tabla periódica pertenece y cuál es su símbolo?
- b) Indique dos elementos que tengan mayor energía de ionización que él dentro de su grupo.

(R. Murcia, 2005)

- a) Tiene 7 electrones en la capa de valencia, luego es un elemento del grupo 17, localizado en el quinto periodo; se trata, por tanto, del yodo, I. Es un no metal.

- b) Dentro de un grupo la energía de ionización disminuye al bajar en el grupo, luego cualquier elemento situado por encima de él tendrá mayor energía de ionización. Por ejemplo, Br y Cl.

33. Escriba la configuración electrónica de cada una de las especies en estado fundamental: Cl , P^{3-} , Al^{3+} . Ordene los elementos químicos P, Na, Si, Mg, S, Ar, Al, Cl, según su primera energía de ionización, razonando la respuesta.

Datos: números atómicos: P (15); Na (11); Si (14); Mg (12); S (16); Ar (18); Al (13); Cl (17).

(C. Valenciana, 2008)

- a) Cl; $Z = 17$: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$. P^{3-} ; $Z = 15$, como ha ganado tres electrones su configuración será: $[\text{Ar}] (1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6)$. Al^{3+} ; $Z = 13$, al perder tres electrones su configuración será: $[\text{Ne}] (1s^2 2s^2 2p^6)$.
- b) Se trata de los elementos del tercer periodo. La energía de ionización aumenta de izquierda a derecha en el periodo y el orden sería: $\text{Na} < \text{Mg} < \text{Al} < \text{Si} < \text{P} < \text{S} < \text{Cl} < \text{Ar}$. Sin embargo, hay que tener en cuenta dos excepciones en las parejas Mg/Al y P/S; donde al tener Mg y P configuraciones ns^2 y $ns^2 np^3$, respectivamente, que les confiere una estabilidad adicional, para arrancarles un electrón habrá que suministrar una energía extra. Por tanto, el orden será: $\text{Na} < \text{Al} < \text{Mg} < \text{Si} < \text{S} < \text{P} < \text{Cl} < \text{Ar}$.

34. Dados los elementos A ($Z = 13$), B ($Z = 9$) y C ($Z = 19$).

- a) **Escriba sus configuraciones electrónicas utilizando la notación s, p, d.**
- b) **¿Cuál será la configuración electrónica del ion más estable de cada uno?**
- c) **Defina el concepto de electronegatividad e indica cuál de los elementos anteriores se espera que tenga el valor más alto y cuál el más bajo.**

(P. Asturias, 2005)

- a) A: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$; B: $[\text{He}] 2s^2 2p^5$; C: $[\text{Ar}] 4s^1$.
- b) A: Tenderá a perder tres electrones, formando el ion A^{3+} y adquirirá la configuración del gas noble anterior: $[\text{Ne}] (1s^2 2s^2 2p^6)$.
B: Tenderá a ganar un electrón, formando el ion B^- y adquirirá la configuración del gas noble posterior: $[\text{Ne}] (1s^2 2s^2 2p^6)$.
C: Tenderá a perder un electrón, formando el ion C^+ y adquirirá la configuración del gas noble anterior: $[\text{Ar}] (1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6)$.

- c) La electronegatividad es una medida de la capacidad de un átomo para competir por el par de electrones que comparte con otro átomo al que está unido. Los mayores valores de electronegatividad se encuentran en el grupo de los halógenos; el elemento B presenta la configuración de un halógeno y, por tanto, será el de mayor electronegatividad. Los valores menores se encuentran en los alcalinos de mayor número atómico; al ser el elemento C un alcalino, será el que presente un valor más bajo de electronegatividad.

35. El número de electrones de los elementos A, B, C, D y E es 2, 9, 11, 12 y 13, respectivamente. Indique, razonando la respuesta, cuál de ellos:

- a) Corresponde a un gas noble.
- b) Es un metal alcalino.
- c) Es el más electronegativo.

(Andalucía, 2007)

Para poder contestar necesitamos conocer las configuraciones electrónicas de todos ellos: A ($1s^2$); B ($1s^2 2s^2 2p^5$); C ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$); D ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$) y E ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$).

- a) La única configuración correspondiente a un gas noble es la del elemento A. Se trata del helio.
- b) La configuración de alcalino (ns^1) es la del elemento C. Se trata del sodio.
- c) Los elementos más electronegativos son los halógenos, con una configuración en la capa de valencia $ns^2 np^5$. Esta configuración la presenta B. Se trata del flúor.

36. Considere los elementos con números atómicos 4, 11, 17 y 33:

- a) Escriba la configuración electrónica señalando los electrones de la capa de valencia.
- b) Indique a qué grupo del sistema periódico pertenece cada elemento y si son metales o no metales.
- c) ¿Cuál es el elemento más electronegativo y cuál el menos electronegativo?

(C. Madrid, 2004)

- a) Las configuraciones serán: $Z = 4$: $1s^2 2s^2$; $Z = 11$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; $Z = 17$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$; $Z = 33$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$ (se señalan en negrita los electrones de la capa de valencia).
- b) Dadas las configuraciones de la capa de valencia, los elementos pertenecerán, respectivamente, a los grupos: G2 metal, G1 metal, G17 no metal, G15 semimetal.

- c) El más electronegativo será el halógeno; es decir, el elemento con $Z = 17$. El menos electronegativo será el alcalino; esto es, el elemento con $Z = 11$.

- 37.**
- Escriba las configuraciones electrónicas de los átomos $_{19}\text{K}$ y $_{17}\text{Cl}$ y de sus iones K^+ y Cl^- .**
 - Justifique la razón por la que el radio del ion K^+ (0,133 nm) es inferior al del ion Cl^- (0,181 nm).**
 - ¿Qué se entiende por primera energía de ionización de un átomo? Señale la causa principal por la que la primera energía de ionización del átomo de potasio es también menor que la del átomo de cloro.**

(P. Asturias, 2007)

- $_{19}\text{K}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ y K^+ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ([Ar]).
 $_{17}\text{Cl}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ y Cl^- : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.
- Los cationes, al perder electrones, tienen un menor apantallamiento para un mismo número atómico, con lo que Z^* en los cationes es mayor que en el elemento neutro. Esta mayor atracción hace que el catión tenga un menor tamaño. Por el contrario, en los aniones aumentan los electrones, aumenta el apantallamiento para un mismo número atómico, disminuye Z^* y aumenta el tamaño del radio. Por eso, pese a que el potasio en estado neutro, al estar más hacia la izquierda de la tabla y en un periodo mayor que el cloro, tiene mayor tamaño que este; en el caso de sus iones ocurre al contrario.
- Energía de ionización, E_I , es la mínima energía necesaria para que un átomo neutro, X, en estado gaseoso, y en su estado electrónico fundamental, ceda un electrón de su nivel externo y dé lugar a un ion monopositivo, X^+ , también en estado gaseoso fundamental. El potasio, con un único electrón en su capa de valencia, tendrá mucha tendencia a cederlo para adquirir la configuración de gas noble, por lo que se necesitará poca energía para arrancarle dicho electrón. Sin embargo, el cloro, con siete electrones en la capa de valencia, no tendrá tendencia a cederlos, sino a captarlos, por lo que se necesitará mucha energía para arrancarle un electrón.

- 38.** En las siguientes parejas de átomos o iones, basándose en las configuraciones electrónicas, explique cuál tiene:

- Mayor radio, K o K^+ .
- Mayor potencial de ionización, K o Rb.
- Mayor número de electrones, Cl^- o K^+ .
- Mayor electronegatividad, Cl o F.

Datos: números atómicos: F = 9; Cl = 17; K = 19; Rb = 37.

(País Vasco, 2006)

- a) Según hemos visto en el ejercicio anterior, el tamaño de los cationes es siempre menor que el de sus átomos neutros. El de mayor radio será el K.
- b) Son elementos del mismo grupo. En un grupo, el potencial de ionización disminuye en el grupo, por lo que el de mayor potencial de ionización será el K.
- c) El Cl^- , con $Z = 17$, tiene un electrón de más, por lo que tendrá 18. El K^+ , con $Z = 19$, tiene un electrón menos y también tendrá 18 electrones.
- d) Son elementos del mismo grupo, y en un grupo la electronegatividad disminuye al aumentar el número atómico. El de mayor número atómico es el flúor.

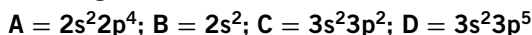
39. Los números atómicos de los elementos A, B, C y D son 2, 11, 17 y 25, respectivamente.

- a) Escriba, para cada uno de ellos, la configuración electrónica e indique el número de electrones desapareados.**
- b) Justifique qué elemento tiene mayor radio.**
- c) Entre los elementos B y C razone cuál tiene mayor energía de ionización.**

(Andalucía, 2006)

- a) A: $1s^2$; no presenta ningún electrón desapareado, pertenece al grupo 18. B: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; presenta un electrón desapareado, pertenece al grupo 1. C: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^1$; presenta un electrón desapareado, pertenece al grupo 17. D: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^2 3d^5$, los cinco electrones están repartidos entre los cinco orbitales d, por lo que presentará cinco electrones desapareados, pertenece al grupo 7.
- b) El elemento A se encuentra en el primer periodo y es de pequeño tamaño. B y C pertenecen al tercer periodo. El radio en un periodo disminuye de izquierda a derecha, por lo que el elemento con mayor radio de los dos será el B, que se encuentra en el grupo 1. D se encuentra en el cuarto periodo, pero en el grupo 7, lo que hace que tenga menor radio que B. El de mayor radio será el elemento B.
- c) En un periodo, la energía de ionización aumenta de izquierda a derecha. El elemento de mayor energía de ionización será, por tanto, el elemento C.

40. Para cada uno de los elementos con la siguiente configuración electrónica en los niveles de energía más externos:



- a) Identifique el símbolo del elemento, el grupo y el periodo en la tabla periódica.**

b) Indique los estados de oxidación posibles para cada uno de esos elementos.

c) Justifique cuál tendrá mayor radio atómico, A o B.

d) Justifique cuál tendrá mayor electronegatividad, C o D.

(C. Madrid, 2008)

- a) $A = 2s^2 2p^4$, seis electrones en la capa de valencia, es un elemento del grupo 16 y se encuentra en el segundo periodo; es el oxígeno, O.
 $B = 2s^2$, dos electrones en la capa de valencia, es un elemento del grupo 2 y se encuentra en el segundo periodo; es el berilio, Be.
 $C = 3s^2 3p^2$, cuatro electrones en la capa de valencia, es un elemento del grupo 14 y se encuentra en el tercer periodo; es el silicio, Si.
 $D = 3s^2 3p^5$, siete electrones en la capa de valencia, es un elemento del grupo 17 y se encuentra en el tercer periodo; es el cloro, Cl.
- b) A tenderá a ganar dos electrones, -2 .
 B tenderá a perder dos electrones, $+2$.
 C podrá ganar o perder cuatro electrones, ± 4 .
 D tenderá a captar un electrón, por lo que su estado más probable será -1 . Si se combina con un elemento más electronegativo será $+1$. Además, en las oxisales puede presentar estados de oxidación $+3$, $+5$ y $+7$.
- c) Ambos se encuentran en el segundo periodo. El radio disminuye de izquierda a derecha en el periodo. El de mayor radio atómico será B.
- d) Ambos están en el tercer periodo. La electronegatividad aumenta de izquierda a derecha en el periodo. El de mayor electronegatividad será D.

41. En el sistema periódico se encuentran en la misma columna los elementos cloro, bromo y yodo colocados en orden creciente de su número atómico. Si el número atómico del cloro es 17.

a) Escriba la configuración electrónica de los tres elementos.

b) Defina el primer potencial de ionización de un elemento químico y asigne a cada uno de los tres elementos el potencial de ionización que pueda corresponderle de entre los siguientes: 10,4; 11,8 y 13,1 eV.

c) Defina qué es afinidad electrónica.

(Castilla y León, 2005)

- a) Si el cloro tiene $Z = 17$, su configuración será $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. El siguiente, el bromo, tendrá la misma configuración de la capa de valencia, pero en el siguiente nivel; llenamos siguiendo las reglas de Aufbau: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$. Con el yodo sucederá lo mismo, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$.

- b) La energía de ionización, EI , es la mínima energía necesaria para que un átomo neutro, X , en estado gaseoso y en su estado electrónico fundamental ceda un electrón de su nivel externo y dé lugar a un ion, X^+ , también en estado gaseoso fundamental. La energía de ionización disminuye en el grupo al aumentar el número atómico; la mayor energía será la del cloro; luego, la del bromo, y por último, la del yodo. Cl (13,1 eV), Br (11,8 eV) y I (10,4 eV).
- c) Afinidad electrónica, AE , es la variación de energía que se produce cuando un átomo neutro, X , en estado gaseoso y en su estado electrónico fundamental, adquiere un electrón y se transforma en un ion, X^- , también en estado gaseoso y fundamental.

42. Responda a las siguientes cuestiones:

- a) Defina energía de ionización de un elemento.
- b) El litio, el sodio y el potasio son tres metales alcalinos de números atómicos 3, 11 y 19, respectivamente. Asigne, de manera razonada, a cada uno de estos metales uno de los siguientes valores posibles de energía de ionización: 100, 119 y 124 kcal/mol.
- c) Razone cómo varía la energía de ionización en un mismo periodo de la tabla periódica.
- d) Argumente si es cierta o falsa la siguiente afirmación:
«Cualquier metal alcalino es más electropositivo que cualquier metal alcalinotérreo».

(Cataluña, 2007)

- a) La energía de ionización, EI , es la mínima energía necesaria para que un átomo neutro, X , en estado gaseoso y en su estado electrónico fundamental ceda un electrón de su nivel externo y dé lugar a un ion, X^+ , también en estado gaseoso fundamental.
- b) Como antes, al ser elementos del mismo grupo, el de mayor energía de ionización será el litio; luego, el sodio, y por último, el potasio. Li (124 kcal/mol), Na (119 kcal/mol) y K (100 kcal/mol).
- c) Dentro del periodo el radio atómico disminuye hacia la derecha y la carga nuclear efectiva aumenta. Así, los electrones externos estarán más fuertemente atraídos y tendremos que suministrar una mayor energía para arrancarlos al moverlos hacia la derecha del periodo. Por tanto, la energía de ionización de un periodo aumenta de izquierda a derecha.
- d) Falsa. La electronegatividad disminuye de arriba abajo en el grupo y aumenta de izquierda a derecha en el periodo. En general, los alcalinos son menos electronegativos o más electropositivos que los alcalinotérreos. Pero si comparamos el primer alcalino, el litio, con el último alcalinotérreo, esto no será así. La $EN(Li) = 1$ y la $EN(Ba) = 0,9$. El Ba es más electropositivo que el litio.

Enlace químico

PRESENTACIÓN

- Salvo en condiciones especiales, las sustancias químicas están constituidas por uniones de átomos que forman moléculas o cristales. Dichas uniones reciben el nombre de enlace químico. Las propiedades de las sustancias son consecuencia de la naturaleza del enlace entre los átomos constitutivos; y además, las reacciones químicas consisten en la desaparición de los enlaces de las sustancias reaccionantes y la formación de otros distintos en los productos. La naturaleza del enlace depende de la estructura electrónica de los átomos que intervienen en él, y esta parte es la más familiar para los alumnos porque ya la han estudiado, aunque no con tanto detalle.
- Los alumnos encuentran dificultades en el estudio del ciclo de Born-Haber y la variación de la energía reticular en determinadas situaciones. También a la hora de entender el concepto de banda de energía para el enlace metálico. Dentro del enlace covalente la dificultad estriba en la aplicación del concepto de resonancia, la comprensión del concepto de orbitales híbridos y la diferenciación entre polaridad de enlace y polaridad de molécula.

OBJETIVOS

- Comprender el concepto de formación del enlace y su relación con alcanzar una configuración electrónica estable.
- Saber predecir el tipo de enlace de un compuesto a partir de la estructura electrónica de los elementos que lo forman.
- Conocer las características del enlace iónico.
- Calcular energías reticulares utilizando ciclos de Born-Haber.
- Conocer y discutir las propiedades de las sustancias iónicas.
- Saber cuáles son las características del enlace covalente.
- Recordar cómo se forman las estructuras moleculares según Lewis y el concepto de resonancia.
- Conocer diferentes características de las moléculas covalentes: energías, ángulos, distancias internucleares y polaridad.
- Justificar la geometría molecular utilizando el modelo RPECV y la hibridación de orbitales.
- Conocer y discutir las propiedades de las sustancias covalentes moleculares y atómicas.
- Justificar las características del enlace metálico utilizando la teoría de bandas.
- Conocer y discutir las propiedades de las sustancias metálicas.
- Conocer las fuerzas intermoleculares. Fuerzas de Van der Waals y enlace de hidrógeno.

CONTENIDOS

Conceptos

- ¿Por qué se unen los átomos? Predicción del tipo de enlace a través de la configuración electrónica.
- Enlace iónico. Energía en las redes iónicas. Ciclo de Born-Haber. Ecuación de Born-Landé. Propiedades de los compuestos iónicos.
- Enlace covalente. Parámetros de enlace. Teoría de Lewis. Enlaces sencillos y múltiples. Excepciones al octeto. Enlace covalente coordinado o dativo. Estructuras resonantes. Geometría molecular. RPECV. Teoría del enlace de valencia. Hibridación de orbitales. Polaridad de enlace y de molécula. Moléculas y redes covalentes. Propiedades de las sustancias covalentes.
- Enlace metálico. Teoría de la nube electrónica. Teoría de bandas. Propiedades de los metales.
- Enlace entre moléculas. Fuerzas de Van der Waals y London. Enlace de hidrógeno.
- Comparación de las propiedades físicas de las sustancias en función del tipo de enlace.

Procedimientos, destrezas y habilidades

- Predicción del tipo de enlace y de la fórmula química a partir de la estructura electrónica de los átomos.
- Discusión cualitativa de la variación de las energías de red en diferentes compuestos.
- Construcción de ciclos energéticos tipo Born-Haber para el cálculo de la energía de red.
- Predicción del tipo de enlace y de la fórmula química a partir de las configuraciones electrónicas.
- Realización de estructuras de Lewis.
- Aplicación del concepto de resonancia utilizando estructuras de Lewis.
- Explicación de la geometría de moléculas a partir de la teoría de orbitales híbridos o RPECV.
- Razonamiento de la polaridad o apolaridad de un enlace y de una molécula.
- Deducción del tipo de sustancia según sus propiedades físico-químicas.

Actitudes

- Toma de conciencia de que el principio básico de la disminución energética en un sistema es la causa de su evolución.
- Valoración de la utilización de los conceptos estudiados para explicar la formación de las sustancias, así como de sus características básicas y aplicaciones.
- Valoración de la importancia de las teorías y modelos para justificar los distintos enlaces teniendo en cuenta sus limitaciones.
- Valoración de la importancia del agua como bien necesario para la supervivencia del ser humano.

EDUCACIÓN EN VALORES

1. Educación ambiental

Insistir en la cantidad de metales pesados (Pb, Hg...) que son contaminantes del aire, el suelo y el agua, lo que provoca muchos problemas de contaminación de aguas potables debido a los vertidos industriales descontrolados o a nuestra propia dejadez.

2. Educación del consumidor

Aprovechar el estudio del enlace de hidrógeno en el agua para inculcar en los alumnos su consumo responsable, ya que es un elemento imprescindible de nuestra vida y un bien escaso.

3. Educación para la paz

Recalcar la importancia de Linus Pauling, científico que desarrolló toda la teoría del enlace de valencia, como luchador incansable contra la desigualdad provocada por los conflictos bélicos, lo que le llevó a ganar incluso el premio Nobel de la Paz.

CRITERIOS DE EVALUACIÓN

1. Describir el proceso de formación del enlace utilizando curvas de estabilidad.
2. Describir las características básicas del enlace iónico.
3. Conocer diversos conceptos: redes cristalinas, índice de coordinación, tamaño y carga de los iones y energía de red.
4. Discutir cualitativamente la variación de las energías de red en diferentes compuestos.
5. Construir ciclos energéticos de tipo Born-Haber para el cálculo de la energía de red.
6. Conocer las propiedades de las sustancias iónicas.
7. Describir las características básicas del enlace covalente.
8. Escribir estructuras de Lewis de moléculas, utilizando si es necesario el concepto de resonancia.
9. Conocer diversos conceptos: energía, distancia y ángulo de enlace, polaridad de enlace y de molécula.
10. Predecir la geometría de diversas moléculas a través del modelo RPECV y con orbitales híbridos.
11. Diferenciar entre sustancias covalentes moleculares y atómicas, y describir sus propiedades.
12. Describir las características básicas del enlace metálico.
13. Aplicar la teoría de bandas para explicar el enlace metálico.
14. Conocer las propiedades de las sustancias metálicas.
15. Justificar las propiedades de diversas sustancias en función de las fuerzas intermoleculares presentes en ellas.

1. Dados los elementos A ($Z = 20$) y B ($Z = 35$). Responder a las siguientes cuestiones:

- Indicar las configuraciones electrónicas de dichos elementos.
- Indicar a qué grupo y periodo pertenecen.
- ¿Cuál de ellos tendrá mayor potencial de ionización?
Razonar la respuesta.
- Razonar qué tipo de enlace se podrá formar entre A y B y cuál será la fórmula del compuesto resultante.

(Canarias, 2008)

- La configuración electrónica para A ($Z = 20$), el Ca, un alcalinotérreo, es: $[\text{Ar}] 4s^2$; y para B ($Z = 35$), el Br, un halógeno, es: $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^5$.
- Para ver a qué grupo y periodo pertenecen, estudiamos los números cuánticos del último electrón. Como son elementos de los grupos representativos, n coincide con el periodo en el que se encuentran. Para determinar el grupo, examinamos el tipo de orbital en el que se encuentra el último electrón (l) y la orientación del mismo (m_l). Para el Ca ($Z = 20$), el periodo es el cuarto ($n = 4$) y el grupo es el 2-alcalinotérreos (orbital s, $l = 0$, $m_l = 0$); y para el Br ($Z = 35$), el periodo es también el cuarto ($n = 4$) y el grupo es el 17-halógenos (orbital p, $l = 1$ y bloque p^5 , $m_l = -1$).
- Es evidente que, al tratarse de un alcalinotérreo y un halógeno del mismo periodo, la energía de ionización del halógeno, B ($Z = 35$), será mayor que la del alcalinotérreo, A ($Z = 20$), ya que costará menos arrancar un electrón de la última capa del Ca que del Br.
- Entre A y B se formará un enlace de tipo iónico, en el que A cederá dos electrones a dos átomos de B, para que ambos consigan una configuración $n^2 np^6$, estabilizándose. Su fórmula, por tanto, será AB_2 , y será una red iónica.

2. Los números atómicos de tres elementos A, B y C son, respectivamente, $Z - 1$, Z y $Z + 1$. Sabiendo que el elemento B es el gas noble que se encuentra en el tercer periodo (argón), responda razonadamente a las cuestiones:

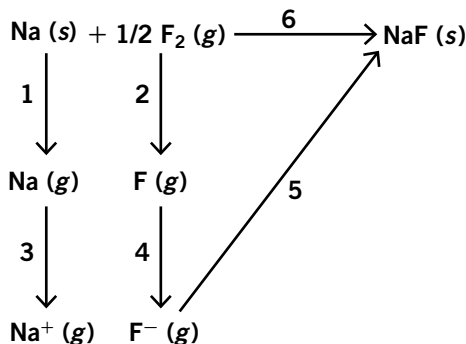
- ¿Cuál es el estado de oxidación más probable de los elementos A y C?
¿Qué tipo de enlace se establecerá cuando reaccionen entre sí estos dos elementos?
- ¿Qué tipo de enlace se establece entre los compuestos que se forman cuando los elementos A y C reaccionan (por separado) con el oxígeno ($Z = 8$)?

(Cataluña, 2008)

- a) Como B es un gas noble y corresponde a Z, A ($Z - 1$) será un elemento del grupo 17-halógenos y C ($Z + 1$) será un elemento del grupo 1-alcálidos. Como B es el Ar (argón), A será el Cl (cloro) y C será el K (potasio). Con esta información podemos saber que el estado de oxidación más probable para C (K), que es un alcalino, con configuración electrónica ns^1 , será $+1$, ya que tiende a perder un electrón para quedarse con configuración de gas noble. El A (Cl), que es un halógeno, tendrá como configuración de última capa ns^2np^5 y su estado de oxidación más probable será -1 , ya que de esa manera gana un electrón para alcanzar configuración de capa completa. Cuando ambos reaccionen entre sí, el C (K) cederá un electrón al A (Cl) y formarán una red iónica de fórmula CA (KCl), estableciéndose un enlace iónico.
- b) Su reacción con el oxígeno será distinta, ya que el A (no metal) reaccionará con el oxígeno (no metal) para conseguir el octete electrónico mediante la compartición de pares de electrones (enlace covalente), y llegando a tener un estado de oxidación entre $+1$ y $+7$. Por su parte, el C (metal) reaccionará con el oxígeno (no metal), dando lugar de nuevo a una red iónica en la que el enlace se forma por cesión de electrones del metal al no metal. En este caso concreto, dos átomos de C ceden cada uno un electrón al O, consiguiendo todos una configuración estable.

3. A partir del esquema del ciclo de Born-Haber para el fluoruro de sodio:

- a) Nombre las energías implicadas en los procesos 1, 2 y 3.
 b) Nombre las energías implicadas en los procesos 4, 5 y 6.
 c) Justifique si son positivas o negativas las energías implicadas en los procesos 1, 2, 3, 4 y 5.
 d) En función del tamaño de los iones justifique si la energía reticular del fluoruro de sodio será mayor o menor, en valor absoluto, que la del cloruro de sodio. Justifique la respuesta.



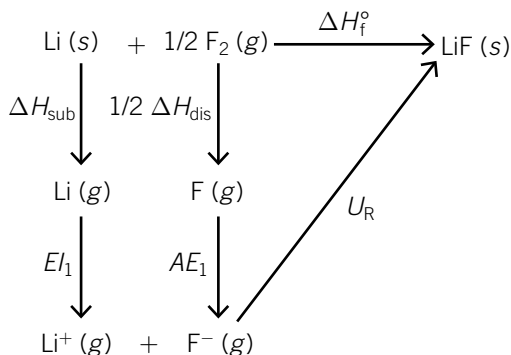
(C. Madrid, 2005)

Enlace químico

- a) En el proceso 1 se necesita energía para sublimar el sodio desde su estado sólido hasta el estado gaseoso: ΔH_{sub} . En el proceso 2 necesitamos energía para disociar el flúor, que en estado natural es diatómico: ΔH_{dis} . En el proceso 3, de nuevo necesitamos más energía para arrancar un electrón de la última capa al sodio que ya se encuentra en estado gaseoso; es la primera energía de ionización del elemento: EI_1 .
- b) En el proceso 4, el flúor gana un electrón para formar el anión fluoruro, desprendiéndose energía; es la primera electroafinidad del flúor: AE_1 . En el proceso 5 se establece la red iónica a partir de los iones en estado gaseoso, liberándose la energía de red: U_R . El proceso 6 hace referencia a la energía que también se desprende en la reacción de formación de la red a partir de sus elementos en estado natural ΔH_f° .
- c) Siguiendo el criterio de signos egoísta, en el que se considera que las energías positivas ceden energía del sistema y las negativas absorben energía del entorno, se puede decir que las energías implicadas en los procesos 1, 2 y 3 son positivas, ya que el aporte de energía se hace sobre el sistema. El sistema absorbe energía para sublimar el sodio y posteriormente arrancar un electrón de su última capa y para disociar la molécula de flúor gas. Mientras que las energías implicadas en los procesos 4 y 5 son negativas, ya que en dichos procesos es el sistema el que libera energía en forma de calor. El sistema cede energía al incorporar un electrón a la última capa del átomo de flúor y también en la formación de la red iónica.
- d) La energía reticular es inversamente proporcional al tamaño de los iones, ya que cuanto mayor sea su radio, mayor será la distancia interiónica. Como el ion fluoruro es menor que el ion cloruro, al encontrarse en un periodo menor, la energía reticular del NaF será mayor que la del NaCl.

4. Calcular la energía de red del fluoruro de litio, a partir de los siguientes datos y construir un ciclo de Born-Haber para dicha red:

- $\Delta H_f^\circ (\text{LiF}) = -594,1 \text{ kJ/mol}$
- $\Delta H_{\text{sub}} (\text{Li}) = 155,2 \text{ kJ/mol}$
- $AE (\text{F} (g)) = -333 \text{ kJ/mol}$
- $EI (\text{Li}) = 520 \text{ kJ/mol}$
- $\Delta H_{\text{dis}} (\text{F}_2 (g)) = 150,6 \text{ kJ/mol}$



Aplicando la ley de Hess al cálculo de la energía de red:

$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_{\text{sub}} + EI_1 + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{dis}} + AE_1 + U_R$$

Despejando la energía de red y calculando matemáticamente:

$$U_R = \Delta H_f^\circ - \Delta H_{\text{sub}} - EI_1 + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{dis}} + AE_1$$

$$U_R = -594,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 155,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 520 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \frac{1}{2} 150,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \left(-333 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) = -1011,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

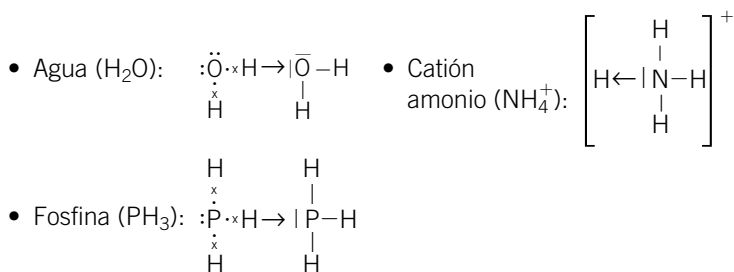
5. Para las moléculas: agua, catión amonio y fosfina (trihidruro de fósforo):

a) Escribe las estructuras de Lewis.

b) Razona cuál de estas moléculas tiene un mayor ángulo H—X—H (X se refiere al heteroátomo).

(Islas Baleares, 2006)

a) Para escribir las estructuras se siguen los pasos indicados en el libro.



b) Para razonar cuál de las tres tendrá mayor ángulo H–X–H tenemos que hacer referencia a su geometría.

En el agua, el ángulo H—O—H es menor de $107,9^\circ$, ya que aunque tiene una geometría de enlace tetraédrica, los dos pares de electrones libres se expanden, cerrando el ángulo de los dos pares de enlace.

En el caso de la fosfina, el ángulo H—P—H también es menor de $107,9^\circ$ porque aunque su geometría de enlace también es tetraédrica, el par de electrones libre del fósforo hace que el ángulo del resto de enlaces esté ligeramente cerrado.

Por tanto, como el catión amonio tiene una geometría también tetraédrica, pero no posee ningún par de electrones libres, su ángulo H—N—H será el teórico de $107,9^\circ$ y el mayor de los tres.

6. **A la luz de las teorías de enlace de valencia y Lewis, razone por qué dos átomos de cloro tienden a juntarse para formar una molécula. Indique además dos ejemplos de moléculas que no cumplen la regla del octeto. Datos: número atómico cloro = 17.**

(C. F. Navarra, 2008)

Según la teoría de Lewis, dos átomos de cloro compartirán un par de electrones para completar el octeto electrónico y conseguir la estabilidad. Con la teoría de enlace de valencia, el razonamiento pasa por ver la configuración electrónica de cada átomo de cloro ($[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$) y darse cuenta de que para completar su capa de valencia y conseguir una configuración de gas noble necesita un electrón, que puede compartir con otro átomo de cloro.

Es evidente que en la naturaleza existe el cloro gas en forma diatómica, porque en forma monoatómica sería inestable.

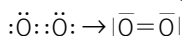
Se podrían citar una molécula con octeto incompleto como el BCl_3 , en la que el átomo central de boro tiene tan solo seis electrones, y una molécula con octeto expandido como el PBr_5 , en la que el átomo central de fósforo tiene 10 electrones alrededor.

7. **Dibuje las estructuras de Lewis de las moléculas de nitrógeno y de oxígeno e indique cuál de estas dos moléculas será más reactiva.**

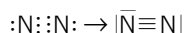
Razone su respuesta.

(La Rioja, 2007)

Las estructuras de Lewis para las dos moléculas son:



Oxígeno (O_2)



Nitrógeno (N_2)

Se puede deducir que la molécula de oxígeno será más reactiva que la de nitrógeno, porque el triple enlace que une a los dos átomos de nitrógeno necesita más energía para romperse que el doble enlace del oxígeno.

8. Dadas las siguientes moléculas: F_2 , CS_2 , C_2H_4 , C_2H_2 , H_2O y NH_3 . Indique en cuál o cuáles:

- Todos los enlaces son simples.
- Existe algún doble enlace.
- Existe algún triple enlace.

(Andalucía, 2007)

- a) Todos los enlaces son simples en moléculas en las que entre dos átomos solo se comparte un par de electrones; en este caso serían: F_2 , H_2O y NH_3 .
- b) Un doble enlace existe en las moléculas en las que dos átomos comparten dos pares de electrones de enlace: CS_2 y C_2H_4 ($S=C=S$ y $H_2C=CH_2$).
- c) El triple enlace se produce cuando se comparten tres pares de electrones entre dos átomos de una determinada molécula, como en el acetileno o etino: C_2H_2 ($HC\equiv CH$).

9. Indica razonadamente la geometría del tricloruro de boro y del tricloruro de nitrógeno. Justifica las diferencias entre ambos compuestos.

(Islas Baleares, 2005)

El tricloruro de boro (BCl_3) tiene geometría triangular plana. El átomo central, el boro, B: $[He] 2s^2 2p^1$, solo necesita tres direcciones de enlace para alojar los tres pares de electrones de enlace que comparte con los tres átomos de cloro, debido a que en su configuración electrónica tiene disponibles tres electrones para formar enlace, y al formar los tres enlaces con el cloro no le sobra ninguno.

Sin embargo, el tricloruro de nitrógeno (NCl_3) tiene una geometría molecular piramidal. El átomo de nitrógeno, N: $[He] 2s^2 2p^3$, necesita cuatro direcciones de enlace para poder alojar los tres pares de electrones de enlace y el par de electrones libre, por lo que su geometría de enlace es tetraédrica. Pero como uno de los tres pares es un par libre, su geometría molecular es piramidal.

10. La molécula de amoníaco N ($Z = 7$); H ($Z = 1$): (V o F)

- a) Tiene una geometría plana triangular.
- b) Tiene una geometría piramidal con unos ángulos de enlace próximos a 109° .
- c) Tiene una geometría tetraédrica en la que los átomos ocupan los vértices del tetraedro.
- d) Presenta tres formas resonantes.

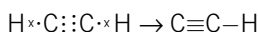
(Cataluña, 2008)

- a) Esta afirmación es falsa. La molécula de amoníaco (NH_3) tiene geometría de enlace tetraédrica y geometría molecular piramidal, ya que tiene cuatro direcciones de enlace para alojar el par de electrones libre y los tres pares de enlace con cada átomo de hidrógeno.
- b) Esta afirmación es verdadera. Como su geometría de enlace es tetraédrica, los ángulos se aproximan a los 109° , aunque son un poco menores debido a que el par de electrones libres empuja a los pares de enlace, cerrando ligeramente el ángulo.
- c) Esta afirmación es falsa. Su geometría molecular no puede ser tetraédrica, ya que no tiene cuatro átomos rodeando al átomo central para ocupar las cuatro posiciones de un tetraedro. El átomo central se sitúa en el centro y los átomos de hidrógeno, en tres vértices, configurando una geometría piramidal.
- d) Esta afirmación es falsa. No tiene formas resonantes, ya que no hay electrones p que formen parte de un doble enlace y que resuenen por la estructura.

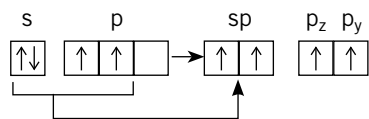
11. Indique la estructura electrónica tipo Lewis para la molécula de etino. Describa también la estructura de dicha molécula en tres dimensiones, indicando la hibridación más probable de sus átomos y el valor aproximado del ángulo de enlace $\text{H}-\text{C}-\text{C}$.

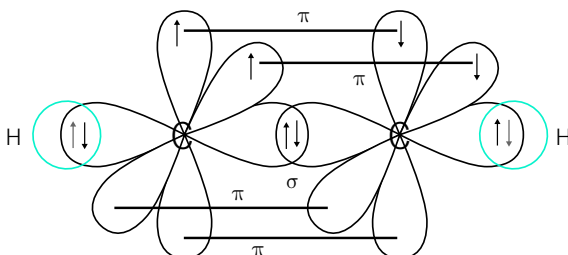
(C. F. Navarra, 2006)

La molécula de etino contiene un enlace triple entre los dos átomos de carbono. Cada átomo de carbono comparte tres pares de electrones con el otro átomo de carbono y un par de electrones con el hidrógeno. Su estructura de Lewis será:



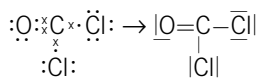
Para describir la estructura de la molécula en tres dimensiones, utilizamos la teoría del enlace de valencia con hibridación de orbitales:

Hibridación sp + 2 solapamientos laterales p_z y p_y (enlaces triples)		$\text{CH} \equiv \text{CH}$ (etino o acetileno)
C: $1s^2 2s^2 2p^2$	 C → promociona 1 e^- para poder formar un enlace triple y uno sencillo C → utiliza 1 e^- en el orbital híbrido, 1 e^- en el orbital p_z y otro e^- en el p_y para formar el enlace triple ($\text{C} \equiv \text{C}$).	C ✓ Átomo central con 4 e^- de valencia. ✓ Necesita formar un enlace triple $\text{C} \equiv \text{C}$ y un enlace sencillo $\text{C}-\text{H}$. ✓ 2 orbitales híbridos sp con 1 e^- por lóbulo. ✓ 1 orbital p_z con 1 e^- y 1 orbital p_y con 1 e^-.

Hibridación sp + 2 solapamientos laterales p_z y p_y (enlaces triples)		$CH\equiv CH$ (etino o acetileno)
H: $1s^1$	S $\uparrow$	H ✓ Utiliza un orbital s con 1 e^- para formar enlace.
 1 enlace σ (C–C) } = 1 enlace triple $C\equiv C$ 2 enlaces π (C–C) $H-C\equiv C-H$ Geometría de hibridación: lineal Geometría molecular: lineal α (H–C–C) = 180°		

12. ¿Qué tipo de hibridación tiene el átomo central en la molécula de fosgeno (Cl_2CO)? Justifica tu respuesta.

El átomo central en esta molécula (C) necesita formar un enlace sencillo con cada átomo de cloro y un enlace doble con el átomo de carbono, como se deduce de su estructura de Lewis:



Por tanto, necesitaría una hibridación sp^2 , con tres lóbulos en geometría triangular plana y un orbital p perpendicular a esta estructura para formar el enlace doble con otro orbital p del oxígeno.

13. Si la molécula de agua es polar, ¿podría tener una estructura lineal en vez de angular como la tiene realmente? ¿Por qué?

(Cantabria, 2006)

Para que una molécula sea polar su momento dipolar total debe ser distinto de 0 ($\mu \vec{\neq} 0$), y esto no podría ocurrir nunca en una molécula lineal con dos enlaces polares iguales (H–O) a ambos lados del átomo central, ya que se anularían los momentos dipolares de cada uno y el momento dipolar total sería 0: $H-O-H$ ($\mu \vec{=} 0$). Por eso la molécula de agua es angular, con un momento dipolar que apunta hacia el átomo de oxígeno. (Ver dibujo en la página 104 del libro.)

14. Indica razonadamente si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- a) El Ca y el O forman un enlace covalente polar.**
- b) El cloruro de rubidio presenta un mayor carácter iónico que el óxido de magnesio.**
- c) El cloro y el hidrógeno forman un enlace covalente apolar.**
- d) El K y el F forman un enlace iónico.**

(Castilla-La Mancha, 2005)

- a) Esta afirmación es falsa. El Ca (metal alcalinotérreo) y el O (no metal del grupo 16) forman un enlace iónico en el que el Ca cede dos electrones al O. Por tanto, no se trata de un enlace covalente polar, sino de un enlace iónico que es polar por su propia naturaleza.
- b) Esta afirmación es verdadera. El carácter iónico de un enlace entre dos átomos viene determinado por la diferencia de electronegatividad entre ellos. Como el oxígeno y el cloro presentan electronegatividades parecidas, debemos fijarnos en este caso en los metales rubidio (Rb, alcalino) y magnesio (Mg, alcalinotérreo). Como el Rb está situado en un periodo mayor que el Mg y en un grupo inferior, será menos electronegativo que el Mg. Por tanto, la diferencia de electronegatividad en el RbCl será mayor que en el MgO, presentando mayor carácter iónico. (Se puede hacer referencia a la tabla de la página 65 del libro, donde está el valor numérico de la electronegatividad de cada átomo.)
- c) Esta afirmación es falsa, ya que el cloro y el hidrógeno, al unirse para formar enlace, sí que comparten un par de electrones (enlace covalente) que se encuentra desplazado hacia el átomo más electronegativo (Cl), haciendo que el enlace y la molécula sean polares ($H \rightarrow Cl, \vec{\mu} \neq 0$).
- d) Esta afirmación es verdadera. El K (potasio, alcalino) y el F (flúor, halógeno) forman un enlace en el que el potasio cede un electrón al átomo de F, quedando ambos con configuración electrónica de gas noble y alcanzando la estabilidad. Se unen mediante enlace iónico.

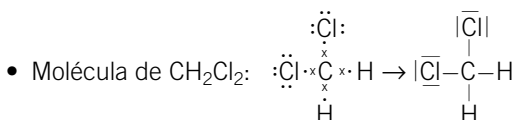
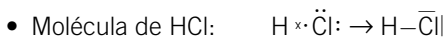
15. Dadas las moléculas HCl, KF y CH_2Cl_2 :

- a) Razone el tipo de enlace presente en cada una de ellas utilizando los datos de electronegatividad.**
- b) Escriba la estructura de Lewis y justifique la geometría de las moléculas que tienen enlaces covalentes.**

Valores de EN : K = 0,81; H = 2,1; C = 2,5; Cl = 3,0; F = 4,0.

(C. Madrid, 2004)

- a) Cuanto mayor es la diferencia de electronegatividad entre dos átomos, mayor es su carácter polar. Tomamos la referencia de que cuando $\Delta EN > 1,7$ el enlace es iónico. La molécula de HCl es covalente (comparten un par de electrones) y polar ($\Delta EN = 0,9$). Al calcular la diferencia de electronegatividad del KF ($\Delta EN = 3,2$), nos damos cuenta de que no se trata de una molécula, sino de una red formada por iones (el K cede un electrón al F). Por último, la molécula de diclorometano tiene dos enlaces covalentes sencillos C—H ($\Delta EN = 0,3$) y dos enlaces covalentes sencillos C—Cl ($\Delta EN = 0,5$).
- b) Las estructuras de Lewis son:

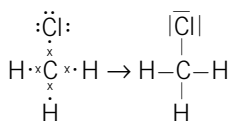


Para justificar la geometría utilizaremos, por ejemplo, la TRPECV:

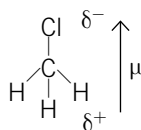
- HCl. Se trata de una molécula con una dirección de enlace, luego su geometría de enlace y molecular será lineal.
- CH_2Cl_2 . En este caso, el átomo central necesita cuatro direcciones de enlace. Dos direcciones para formar dos enlaces C—H y otras dos para formar dos enlaces C—Cl. Por tanto, la geometría de enlace y molecular será tetraédrica.

16. Escribir la estructura de Lewis, predecir la geometría y razonar la polaridad de la molécula CH_3Cl . Electronegatividades: C = 2,5; H = 2,1; Cl = 3,0. (Extremadura, 2008)

La estructura de Lewis para la molécula de CH_3Cl es:



La geometría molecular será tetraédrica, ya que el átomo central (C) necesita cuatro direcciones de enlace para formar tres enlaces C—H y un enlace C—Cl. Dada la geometría de la molécula y la gran polaridad del enlace (C—Cl), el momento dipolar total de la misma no será 0 y, por tanto, la molécula será polar ($\vec{\mu} \neq 0$).

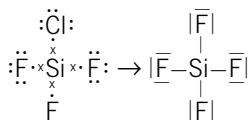


17. Para las moléculas SiF_4 y CH_3Cl :

- Escriba las estructuras de Lewis.
- Determine la geometría molecular utilizando la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia.
- Indique, justificando brevemente la respuesta, si se trata de moléculas polares.
- Indique, justificando brevemente la respuesta, si alguno de los átomos implicados en estas moléculas ha sufrido alguna hibridación, indicando en su caso, cuál.

(Aragón, 2007)

- La estructura de Lewis del CH_3Cl está en el ejercicio anterior. La del SiF_4 se incluye a continuación:



- Para determinar la geometría molecular con la TRPECV averiguamos el número de direcciones de enlace:
 - SiF_4 . El átomo central (Si) necesita cuatro direcciones de enlace para formar cuatro enlaces Si—F; por tanto, su geometría de enlace es tetraédrica y su geometría molecular también lo será.
 - CH_3Cl . El átomo central (C) necesita también cuatro direcciones de enlace para formar tres enlaces (C—H) y un enlace (C—Cl). Su geometría de enlace y molecular es tetraédrica.
 (Dibujos de las geometrías según la TRPECV en el libro, página 93.)
- La molécula de SiF_4 tiene cuatro enlaces (Si—F) polares, pero como su geometría es tetraédrica, se anulan espacialmente, resultando un momento dipolar total igual a 0, y la molécula es apolar ($\vec{\mu} = 0$). Sin embargo, en la molécula de CH_3Cl , aunque los enlaces son también polares, especialmente el C—Cl, no se anulan, resultando un momento dipolar positivo en la dirección del enlace C—Cl ($\vec{\mu} \neq 0$), por lo que la molécula es polar. (Ver ejercicio anterior.)
- Para que la geometría sea tetraédrica, los átomos centrales de ambas moléculas, en este caso Si y C, han debido sufrir previamente hibridación sp^3 , lo que les permite tener cuatro lóbulos para formar enlace con los cuatro átomos que les rodean.

- 18. ¿En qué tipo de material es mayor la energía interbandas, entre la banda de valencia y la de conducción: metal, semiconductor o aislante? Razónalo.**

Cuanto mayor es la energía interbandas entre la banda de valencia y la de posible conducción, más difícil es que los electrones alcancen la energía suficiente para llegar desde la banda de valencia a la de conducción y, por tanto, menos conductividad presentará el material.

Según este razonamiento, la energía interbandas tendrá los valores: aislante > semiconductor > conductor. Los materiales aislantes son aquellos en los que los electrones tienen mayor dificultad para pasar a la banda de conducción porque la energía interbandas es la mayor.

- 19. Explica cuál es la diferencia entre una banda de conducción y una banda de valencia.**

La banda de conducción en un material es aquella en la que los electrones tienen gran movilidad, siendo capaces, por tanto, de transportar corriente eléctrica por su interior. Sin embargo, la banda de valencia es la última banda que contiene electrones (atendiendo a la configuración electrónica de los átomos que forman el material) según la teoría de orbitales moleculares aplicada a la explicación del enlace metálico. Puede coincidir o no con la de conducción, pero el concepto es totalmente distinto.

- 20. Justificar por qué entre las moléculas de CH_3COOH se produce enlace de hidrógeno mientras que no existe este tipo de enlace entre las moléculas de CH_3OCH_3 .**

(P. Asturias, 2006)

La formación de enlace de hidrógeno intermolecular se produce cuando una molécula tiene un enlace entre un átomo muy pequeño y electronegativo y el hidrógeno (N—H, O—H, F—H) y otra molécula vecina tiene un enlace de las mismas características (que puede ser o no igual).

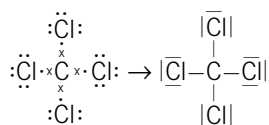
En el caso de las moléculas del enunciado, el ácido acético o etanoico (CH_3COOH) presenta este tipo de enlace (—OH) con lo que se puede establecer enlace de hidrógeno entre el oxígeno de una molécula y el hidrógeno de la vecina (ver libro, página 114). Como el dimetil éter (CH_3OCH_3) no tiene en su estructura ningún enlace con las características indicadas anteriormente, no puede formar enlace de hidrógeno con sus moléculas vecinas.

21. Responda a las siguientes cuestiones referidas al CCl_4 , razonando las respuestas:

- Escriba su estructura de Lewis.
- ¿Qué geometría cabe esperar para sus moléculas?
- ¿Por qué la molécula es apolar a pesar de que los enlaces C—Cl son polares?
- ¿Por qué, a temperatura ordinaria el CCl_4 es líquido y, en cambio, el Cl_4 es sólido?

(C. Madrid, 2002)

- a) La estructura de Lewis de la molécula de tetracloruro de carbono es:



- La geometría sería tetraédrica, ya que para formar cuatro enlaces con cuatro átomos de cloro el carbono (átomo central) necesita cuatro direcciones de enlace. Luego la geometría de enlace sería tetraédrica, al igual que la molecular.
- Los enlaces C—Cl son polares por la diferencia de electronegatividad entre estos dos átomos, pero al ser cuatro enlaces iguales en una geometría tetraédrica, los momentos dipolares de enlace se anulan espacialmente, siendo el momento dipolar total igual a cero. (Ver libro, página 104.)
- El estado de agregación de una sustancia depende del tipo de enlace intermolecular que forma. En el caso de las moléculas de CCl_4 y Cl_4 , al ser apolares, las fuerzas intermoleculares tipo dipolo instantáneo-dipolo inducido (fuerzas de London) aumentan a medida que lo hace la masa molecular. Como el Cl_4 tiene mayor masa molecular que el CCl_4 , es sólido, mientras que el tetracloruro de carbono es un líquido.

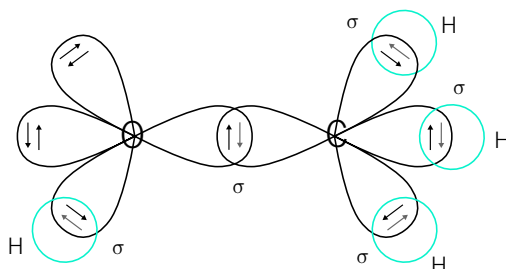
22. Representar e indicar la forma geométrica que adoptan los compuestos: CH_3OH y HCHO , indicando el valor aproximado de los ángulos de enlace alrededor del átomo central de carbono en dichas moléculas.

¿Cuál es la fuerza intermolecular más importante que existe para cada sustancia en estado líquido?

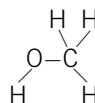
(P. Asturias, 2006)

Se trata de dos moléculas orgánicas, un alcohol: CH_3OH (metanol) y un aldehído: $\text{H}-\text{CHO}$ (metanal).

El etanol tiene un enlace sencillo entre el átomo de carbono y el de oxígeno; por tanto, la geometría en torno al átomo de carbono es tetraédrica y la hibridación es sp^3 .



1 enlace σ (C–O) $\rightarrow$ enlace sencillo



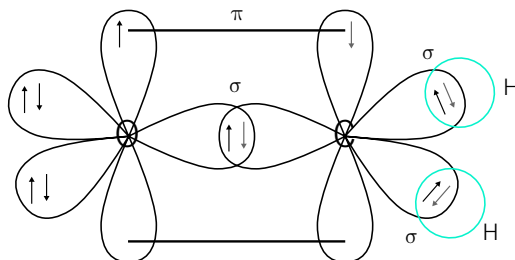
Geometría en torno al carbono: tetraédrica

Hibridación del átomo de carbono: sp^3

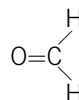
Ángulo O–C–H: aprox. 109°

Como el metanol es una molécula que contiene la agrupación –OH, al encontrarse con otras moléculas vecinas interaccionará con ellas mediante un enlace de hidrógeno entre el oxígeno de una molécula y el hidrógeno de la otra.

El etanal tiene un doble enlace entre el carbono y el oxígeno, por lo que el carbono tiene hibridación sp^2 . La geometría en torno al doble enlace es triangular plana.



1 enlace σ (C–O) } = 1 enlace doble C=O
1 enlace π (C–O)



Geometría en torno al carbono: triangular plana

Hibridación del átomo de carbono: sp^2

Ángulo O–C–H: aprox. 120°

Como el metanal no contiene la agrupación –OH, no presentará enlace intermolecular de hidrógeno. Como se trata de una molécula polar, debido a la gran polaridad del enlace C–O y a su geometría triangular plana, interaccionará con las moléculas vecinas mediante un enlace dipolo-dipolo, también conocido como fuerzas de Van der Waals.

23. Explique razonadamente los siguientes hechos:

- a) El fluoruro de cesio tiene un punto de fusión de 682 °C, mientras que el flúor es un gas a temperatura ambiente.**
- b) El cobre y el yodo son sólidos a temperatura ambiente, pero el cobre conduce la corriente eléctrica, mientras que el yodo no lo hace.**
- c) El butano tiene un punto de ebullición más alto que el propano.**

(La Rioja, 2006)

- a) El fluoruro de cesio (CsF) es una red iónica con enlaces formados por interacción electrostática entre iones en las tres direcciones del espacio, por lo que se trata de un sólido iónico de elevado punto de fusión. La molécula de flúor gas (F₂), formada por dos átomos unidos por enlace covalente, a su vez interacciona con otras moléculas mediante fuerzas de London, al ser apolar. Como su masa molecular es pequeña, es una sustancia gaseosa.
- b) El cobre es un metal que tiene electrones capaces de moverse libremente por la estructura y conducir la corriente eléctrica, mientras que el yodo es un sólido covalente molecular que tiene los electrones formando enlace, por lo que no están disponibles para conducir la corriente eléctrica. Como además también es apolar, ni siquiera es capaz de conducir la corriente por movimiento molecular.
- c) El butano y el propano son ambos compuestos orgánicos apolares, ya que no contienen grupos funcionales que puedan conferirles polaridad. Para poder comparar puntos de ebullición debemos tener en cuenta que la interacción entre las moléculas de ambas sustancias será debida a fuerzas de London, al ser apolares. En este caso, cuanto mayor es la masa molecular del compuesto, mayores son las fuerzas de atracción intermolecular, por lo que el butano tendrá mayor punto de ebullición que el propano.

24. Sabiendo que las temperaturas de 3550, 650, –107 y –196 °C corresponden a las temperaturas de fusión de los compuestos nitrógeno, aluminio, diamante y tricloruro de boro:

- a) Asigne a cada compuesto el valor que le corresponde a su temperatura de fusión y justifique esta asignación.**
- b) Justifique los tipos de enlaces y/o las fuerzas intermoleculares que están presentes en cada uno de los compuestos cuando se encuentran en estado sólido.**

(C. Madrid, 2003)

- a) La temperatura de fusión más alta debe corresponder a un sólido. Entre los compuestos que nos han dado, tenemos dos sólidos: diamante y aluminio. El diamante es una red covalente atómica con enlaces muy fuertes con geometría tetraédrica en las tres direcciones del espacio, y le corresponderá el punto de fusión más alto (3550 °C). De manera que el otro punto de fusión correspondiente a un sólido será el del aluminio (650 °C), que es un metal de los grupos principales (grupo 13) y, por tanto, con menor punto de fusión que los metales de transición.
- De los otros dos compuestos, por el valor del punto de fusión deducimos que a temperatura ambiente son gases.
- De los compuestos que nos quedan, tanto el BCl_3 como el N_2 son dos compuestos con enlace covalente molecular con fuerzas intermoleculares tipo London (son apolares). En estas condiciones sabemos que cuanto mayor es la masa molecular del compuesto, mayor es su punto de fusión (menos negativo en este caso), con lo que el tricloruro de boro (BCl_3) tendrá un punto de fusión de -107 °C , y el nitrógeno molecular, de -196 °C .
- b) De mayor a menor punto de fusión:
- Diamante: en estado sólido forma enlaces covalentes apolares con geometría tetraédrica entre muchísimos átomos de carbono. Es un sólido covalente atómico, por lo que no forma moléculas.
 - Aluminio: en estado sólido forma una red catiónica en la que los electrones se encuentran moviéndose libremente alrededor según el modelo de la nube electrónica. Es un sólido metálico.
 - Tricloruro de boro: en estado sólido estará formado por moléculas de BCl_3 (tres enlaces covalentes sencillos) unidas entre sí por fuerzas intermoleculares tipo London, por ser apolar.
 - Nitrógeno molecular: en estado sólido estará formado por moléculas de N_2 (un enlace covalente triple) unidas entre sí por fuerzas intermoleculares tipo London, por ser apolar.

25. Dadas las siguientes configuraciones electrónicas en estado fundamental para los elementos A, B y C:

A: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

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

C: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$

Responde razonadamente a las siguientes cuestiones:

- a) ¿Qué tipo de sólido formará el elemento B cuando se combine con oxígeno y cuál será la fórmula de este compuesto?
Indica una propiedad para ese óxido.
- b) Señala, si lo hay, algún elemento de transición. En caso afirmativo, ¿cómo sería su conductividad eléctrica?

(Castilla-La Mancha, 2006)

- a) El elemento B es un metal alcalinotérreo, lo que se deduce de su configuración de última capa ($4s^2$), que nos dice que se encuentra en el cuarto periodo en el segundo grupo del bloque s. Si se combina con oxígeno, su fórmula será BO , ya que el elemento B cederá dos electrones de su capa de valencia al oxígeno, dando lugar a un enlace iónico y consiguiendo ambos la estabilidad. Este óxido será un sólido cristalino iónico, que tendrá un punto de fusión alto y será conductor de la electricidad fundido y en disolución acuosa, debido al movimiento de los iones.
- b) El elemento C es un elemento de transición, ya que el último electrón se encuentra situado en orbitales d. Se tratará, por tanto, de un metal altamente conductor de la electricidad debido al movimiento electrónico alrededor de la red catiónica, tal y como se explica en la teoría de la nube electrónica.

26. Los elementos Na, Mg, S y Cl pertenecen al tercer periodo de la tabla periódica y tienen, respectivamente, 1, 2, 6 y 7 electrones en su capa de valencia.

- a) Razone cuáles serán los iones monoatómicos más estables de estos elementos.**
- b) Ordene los elementos por energías de ionización crecientes y justifique la respuesta.**
- c) Formule el compuesto que previsiblemente formará el Mg con el Cl e indique el tipo de enlace que se establecerá en este compuesto.**
- d) En determinadas situaciones, el azufre presenta el estado de oxidación +2. Razone el tipo de enlace que se formará entre el S y el Cl cuando ambos elementos reaccionen entre sí para formar dicloruro de azufre. Indique la geometría molecular de este compuesto y razone si la molécula será polar o no.**

(Cataluña, 2007)

- a) Los iones monoatómicos más estables de los elementos de los grupos representativos son aquellos que les llevan a completar su capa de valencia para adquirir configuración de gas noble. Por tanto, los dos metales tenderán a perder sus electrones de valencia, quedando convertidos en los cationes Na^+ y Mg^{2+} , respectivamente. Los no metales, sin embargo, tienden a completar su capa aceptando electrones, quedando convertidos en los aniones S^{2-} y Cl^- .
- b) La energía de ionización (energía necesaria para quitar un electrón a un elemento en estado gaseoso y fundamental) disminuye a medida que descendemos en un grupo (los electrones están más lejos del núcleo) y aumenta a medida que avanzamos en un periodo (al aumentar la carga nuclear efectiva). Como todos los elementos se encuentran en el mismo periodo, el orden creciente para la energía de ionización sería: $Na < Mg < S < Cl$.

- c) Al ser el Mg (magnesio) un metal y el Cl (cloro) un no metal, el enlace se formará por cesión de electrones desde el magnesio hacia el cloro con la fórmula MgCl_2 . Concretamente, un átomo de magnesio cederá dos electrones a dos átomos de cloro, constituyendo una red iónica unida por fuerzas electrostáticas de carga (enlace iónico).
- d) Como ambos son no metales, en este caso compartirán electrones para llegar a alcanzar la estabilidad, dando lugar a un enlace covalente. El azufre compartirá un par de electrones con cada átomo de cloro para dar lugar al compuesto SCl_2 . Como el azufre necesita formar dos direcciones de enlace y otras dos direcciones para alojar los pares de electrones libres que tiene, su geometría de enlace será tetraédrica. Como solo hay dos direcciones de enlace, la geometría molecular será angular. Como los enlaces S–Cl son polares y la geometría es angular, el momento dipolar total no se anula y la molécula es polar.

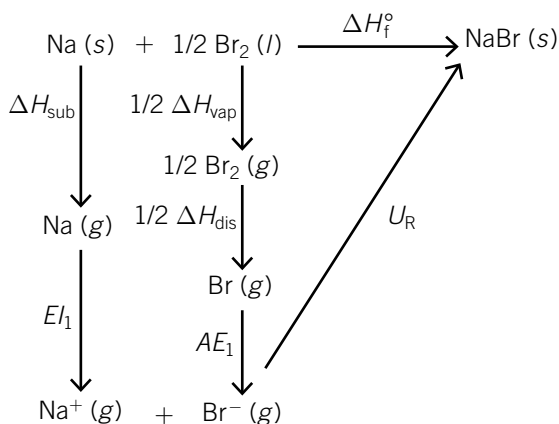
27.

Responda:

- a) ¿Qué se entiende por energía reticular?
- b) Represente el ciclo de Born-Haber para el bromuro de sodio.
- c) Exprese la entalpía de formación (ΔH_f°) del bromuro de sodio en función de las siguientes variables: La energía de ionización (EI) y el calor de sublimación (Q_{sub}) del sodio, la energía de disociación (ED) y la afinidad electrónica (AE) del bromo y la energía reticular (U_R) del bromuro de sodio.

(Andalucía, 2006)

- a) La energía reticular es la energía que se libera en la formación de una red iónica a partir de sus iones en estado gaseoso y fundamental. (Ver la página 82 del libro.)
- b) Ciclo de Born-Haber para el bromuro de sodio (NaBr):



- c) La expresión para la entalpía de formación, respetando la notación del ejercicio (¡Ojo! No se menciona la vaporización del bromo que es necesaria, ya que es un líquido en estado natural) es:

$$\Delta H_f^\circ = S + EI + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{vap}} + \frac{1}{2} D + AE + U$$

- 28. Supongamos que los sólidos cristalinos CsBr, NaBr y KBr cristalizan con el mismo tipo de red.**

a) Ordénelos de mayor a menor según su energía reticular.

Razone la respuesta.

b) Justifique cuál de ellos será menos soluble.

(Andalucía, 2006)

- a) Para ordenarlos de mayor a menor energía reticular debemos recordar que esta es directamente proporcional a las cargas de los iones e inversamente proporcional a la distancia de enlace; es decir, a los radios iónicos. Como los tres sólidos cristalinos comparten el anión (Br^-), para razonar cuál de ellos tiene más energía de red nos debemos fijar en los cationes (Cs^+ , Na^+ y K^+). Los tres pertenecen al grupo de los alcalinos y tienen la misma carga, luego solo queda saber cuál de ellos tiene menor radio, pues de ese modo la distancia de enlace será menor, y la energía reticular, mayor. Si recordamos las propiedades periódicas, dentro de un grupo el radio aumenta si descendemos en el grupo: $R(\text{Na}^+) < R(\text{K}^+) < R(\text{Cs}^+)$ y, por tanto, la energía reticular será:

$$U_R(\text{NaBr}) > U_R(\text{KBr}) > U_R(\text{CsBr})$$

- b) Cuanto mayor es la energía de red de un compuesto iónico, más cuesta que el sólido se disuelva. De los anteriores el menos soluble será el NaBr, que tiene el mayor valor de energía de red.

- 29. Supongamos que los sólidos cristalinos siguientes, en cada uno de los grupos, cristalizan en el mismo tipo de red: grupo 1 (NaF, KF, LiF) y grupo 2 (NaF, NaCl, NaBr).**

Indique razonando sus respuestas:

a) El compuesto con mayor energía de red de cada uno de los grupos.

b) El compuesto con menor punto de fusión en cada uno.

(La Rioja, 2005)

- c) La energía de red es directamente proporcional al producto de las cargas de los iones e inversamente proporcional a la distancia de enlace que depende del radio de ambos.

Grupo 1. Como los tres sólidos contienen el mismo anión, la diferencia estará en el tamaño del catión, ya que los tres tienen la misma carga. Como los tres son del mismo grupo (alcalinos), atendiendo a las propiedades periódicas: $R(\text{Li}^+) < R(\text{Na}^+) < R(\text{K}^+)$. Por tanto, la energía de red será:

$$U_R(\text{LiF}) > U_R(\text{NaF}) > U_R(\text{KF})$$

El compuesto con mayor energía de red es el fluoruro de litio (LiF).

Grupo 2. En este caso lo que comparten los tres sólidos es el catión, siendo los tres aniones del mismo grupo (halógenos). Al tener la misma carga, solo se diferencian en el tamaño. Con las propiedades periódicas sabemos que $R(\text{F}^-) < R(\text{Cl}^-) < R(\text{Br}^-)$ y, por tanto, la energía reticular será:

$$U_R(\text{NaF}) > U_R(\text{NaCl}) > U_R(\text{NaBr})$$

El compuesto con mayor energía de red será el fluoruro de sodio (NaF).

- d) El punto de fusión disminuye a medida que lo hace la energía de red, ya que cuesta menos romper la red iónica. Por tanto, en el grupo 1 el compuesto con menor punto de fusión será el KF, que es el que menor energía de red tenía, y en el grupo 2, por las mismas razones, será el NaBr.

30. Para las sales: RbCl, NaCl, CsCl y KCl, explique razonadamente cuál tendrá mayor energía de red y cuál tendrá menor punto de fusión. (La Rioja, 2006)

Como todas las sales tienen como anión el Cl^- , se diferencian en el catión. Todos tienen la misma carga y pertenecen al mismo grupo, luego el orden para la energía de red dependerá, como en los ejercicios anteriores, del radio del catión. Cuanto menor sea el radio, mayor será la energía reticular. $R(\text{Na}^+) < R(\text{K}^+) < R(\text{Rb}^+) < R(\text{Cs}^+)$. Por tanto, la energía de red será:

$$U_R(\text{NaCl}) > U_R(\text{KCl}) > U_R(\text{RbCl}) < U_R(\text{CsCl})$$

La sal con mayor energía de red es el cloruro de sodio.

Cuanto menor sea la energía de red, menor punto de fusión tendrá la sal. Atendiendo al orden explicado, el menor punto de fusión corresponderá a la red de cloruro de cesio.

31. Ciclo de Born-Haber (cálculo de energías de red). Calcular la energía de red del yoduro potásico, a partir de los siguientes datos:

$$\Delta H_f^\circ(\text{KI}) = -327,7 \text{ kJ/mol.}$$

$$AE(\text{I}(g)) = -295 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{K}(s)) = 90 \text{ kJ/mol.}$$

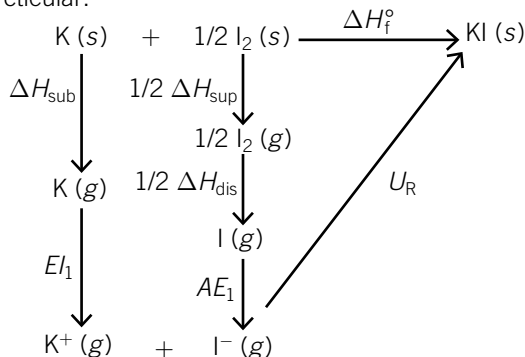
$$EI_1(\text{K}) = 418,7 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{I}_2(s)) = 62 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta H_{\text{dis}}^\circ(\text{I}_2(g)) = 151 \text{ kJ/mol.}$$

Enlace químico

Primero se construye el ciclo termodinámico y luego se calcula la energía reticular:



$$U_R = \Delta H_f^\circ - \Delta H_{\text{sub}} - E_1 - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{sub}} - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{dis}} - AE_1$$

$$\begin{aligned}
 U_R = & -327,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 90 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 418,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \frac{1}{2} 62 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \\
 & -\frac{1}{2} 151 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \left(-295 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) = -647,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}
 \end{aligned}$$

32. Calcula la energía reticular del MgO sabiendo que:

$Q_{\text{formación}}$ del MgO = -602,0 kJ/mol.

$Q_{\text{sublimación}}$ del Mg = 146,1 kJ/mol.

$E_{\text{disociación}}$ del O₂ = 498,2 kJ/mol.

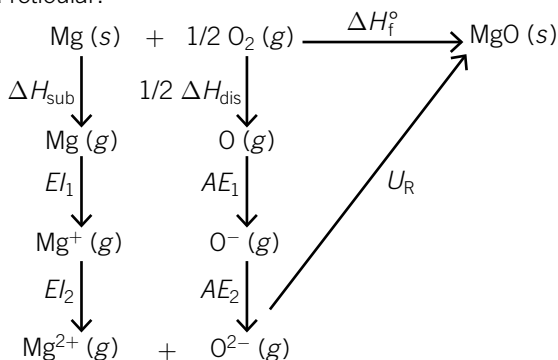
$E_{\text{primera ionización}}$ del Mg = 736,3 kJ/mol.

$E_{\text{segunda ionización}}$ del Mg = 1447,9 kJ/mol.

$E_{\text{electroafinidad primera}}$ del O = -141,2 kJ/mol.

$E_{\text{electroafinidad segunda}}$ del O = -791,0 kJ/mol.

Primero se construye el ciclo termodinámico y luego se calcula la energía reticular:



$$\begin{aligned}
 U_R &= \Delta H_f^\circ - \Delta H_{\text{sub}} - EI_1 - EI_2 - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{dis}} - AE_1 - AE_2 \\
 U_R &= -602,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 146,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 736,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 1447,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \\
 &\quad - \frac{1}{2} 498,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \left(-141,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) - \left(-791,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) = \\
 &= -2249,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}
 \end{aligned}$$

33. Con ayuda de los datos calcula la energía reticular del fluoruro de calcio a partir del ciclo de Born-Haber y a partir del cálculo directo con la ecuación de Born-Landé.

Entalpía de sublimación del calcio = 193 kJ/mol.

1.^a entalpía de ionización del calcio = 540 kJ/mol.

2.^a entalpía de ionización del calcio = 1150 kJ/mol.

Entalpía de disociación del flúor = 158 kJ/mol.

Afinidad electrónica del flúor = -333 kJ/mol.

Entalpía de formación del CaF_2 = -1214,6 kJ/mol.

Distancia interiónica = 2,35 Å.

Constante de Madelung = 2,5194.

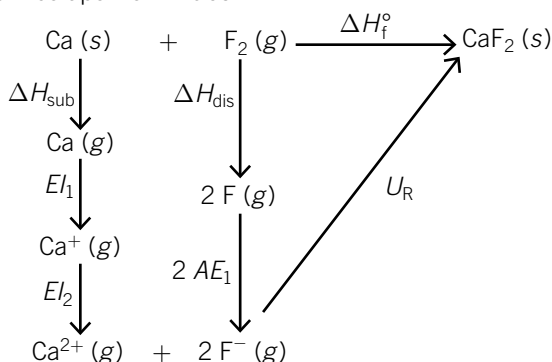
Coefficiente de Born = 8.

$K = 9 \cdot 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2/\text{C}^2$.

$e^- = 1,6 \cdot 10^{-19}$; $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ átomos/mol.

Nota: Observa que las magnitudes que intervienen en el ciclo de Born-Haber se pueden presentar con diferentes notaciones. En este texto hemos elegido la más adecuada, pero se han respetado los enunciados de las pruebas.

Primero calculamos la energía reticular utilizando un ciclo termodinámico tipo Born-Haber:



$$U_R = \Delta H_f^\circ - \Delta H_{\text{sub}} - EI_1 - EI_2 - \Delta H_{\text{dis}} - 2AE_1$$

$$U_R = -1214,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 193 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 540 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 1150 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} -$$

$$- 158 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \left(-2 \cdot 333 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) = -2589,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Ahora realizamos el mismo cálculo con la ecuación de Born-Landé:
 $Z_1 = +2$ y $Z_2 = -1$ (se toman en valor absoluto).

$$U_R = - \frac{kZ_1Z_2e^2N_A A}{r} \cdot \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Es necesario pasar la distancia entre iones al SI ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$)
 y tener en cuenta que $1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot 1 \text{ m}$:

$$U_R =$$

$$= - \frac{9 \cdot 10^9 \frac{\text{N} \cdot \text{m}^2}{\text{C}^2} \cdot 2 \cdot 1 \cdot (1,6 \cdot 10^{-19})^2 \text{ C}^2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \frac{\text{át.}}{\text{mol}} \cdot 2,5194}{2,36 \cdot 10^{-10} \text{ m}} \cdot \left(1 - \frac{1}{8} \right) =$$

$$= -2592,07 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Como se puede comprobar, hay poca diferencia entre los dos resultados.

- 34. Teniendo en cuenta que en los compuestos iónicos la dureza depende de la energía reticular, ¿por qué la dureza del MgO es superior a la del CaO?**

(Castilla-La Mancha, 2005)

Se trata de dos compuestos con el mismo anión (O^{2-}), con lo que la diferencia estriba en el catión. Ambos son del mismo grupo y tienen la misma carga iónica (+2), por lo que solo difieren en el tamaño. Como el Ca está en el periodo 4 y el Mg en el periodo 3, el radio de este último será menor. La energía reticular del MgO es mayor que la del CaO y, por tanto, su dureza también lo será, ya que será más difícil romper la red iónica.

- 35. Calcula la energía reticular para el cristal MgS sabiendo que la distancia interiónica es de $2,59 \text{ \AA}$; la constante de Madelung, 1,7476, y el coeficiente de Born, 9.**

Utilizamos la ecuación de Born-Landé para realizar el cálculo, teniendo en cuenta que $Z_1 = +2$ y $Z_2 = -2$ (se toman en valor absoluto). No hay que olvidar pasar la distancia entre iones al SI ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) y tener en cuenta que $1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot 1 \text{ m}$.

$$\begin{aligned}
 U_R &= - \frac{kZ_1Z_2e^2N_A A}{r} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right) \\
 U_R &= \\
 &= - \frac{9 \cdot 10^9 \frac{\text{N} \cdot \text{m}^2}{\text{C}^2} \cdot 2 \cdot 2 \cdot (1,6 \cdot 10^{-19})^2 \text{C}^2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \frac{\text{át.}}{\text{mol}} \cdot 1,7476}{2,59 \cdot 10^{-10} \text{m}} \cdot \left(1 - \frac{1}{9}\right) = \\
 &= -3328,69 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}
 \end{aligned}$$

36. Para las moléculas BCl₃, NH₃ y BeH₂, indique:

- El número de pares de electrones sin compartir de cada átomo.**
- La geometría de cada molécula utilizando la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia.**
- La hibridación del átomo central.**

(Andalucía, 2006)

a) BCl₃. El boro comparte tres pares de electrones con tres átomos de cloro. Por tanto, el boro no tiene pares de electrones sin compartir, mientras que cada átomo de Cl tiene tres pares de electrones sin compartir.

NH₃. El nitrógeno comparte tres pares de electrones con los tres átomos de hidrógeno. El hidrógeno no tiene electrones libres, mientras que el átomo de nitrógeno tiene todavía un par de electrones sin compartir.

BeH₂. El berilio comparte dos pares de electrones con los dos átomos de hidrógeno. A ninguno le quedan electrones sin compartir.

b) BCl₃. El boro necesita tres direcciones de enlace para alojar los tres pares de electrones que comparte con el cloro. Por tanto, la geometría de enlace será triangular plana, así como la geometría molecular.

NH₃. El nitrógeno necesita tres direcciones para formar enlace con el hidrógeno y una para alojar un par de electrones libres. Por tanto, la geometría de enlace será tetraédrica, y la molecular, piramidal.

BeH₂. El berilio necesita dos direcciones para unirse al hidrógeno, así que la geometría de enlace, y la molecular, es lineal.

c) BCl₃. El boro presenta una hibridación sp² con tres lóbulos para alojar los pares de electrones de enlace con el Cl.

NH₃. El nitrógeno tiene una hibridación sp³. En tres de los lóbulos se alojan los pares de electrones de enlace, y en el último lóbulo, el par de electrones libre del nitrógeno.

BeH₂. La hibridación del átomo central (B) es sp, ya que así tiene disponibles dos lóbulos para enlazar con los dos átomos.

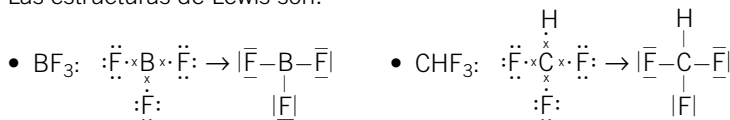
Estructuras y geometrías dibujadas en el libro (página 94).

37. Para las moléculas BF_3 y CHF_3 :

- Escriba las estructuras de Lewis.
- Determine la geometría molecular utilizando la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia.
- Indique, justificando brevemente la respuesta, si se trata de moléculas polares.
- Indique, justificando brevemente la respuesta, si alguno de los átomos implicados en estas moléculas ha sufrido alguna hibridación, indicando, en su caso, cuál.

(Aragón, 2007)

a) Las estructuras de Lewis son:



b) BF_3 . El boro necesita tres direcciones de enlace para alojar los tres pares de electrones que comparte con los tres átomos de flúor. La geometría de enlace y molecular será, por tanto, triangular plana.

CHF_3 . El carbono necesita cuatro direcciones de enlace, una para alojar el par de electrones que comparte con el hidrógeno y el resto para formar los enlaces con los átomos de flúor. De esta manera, la geometría molecular será tetraédrica.

c) El trifluoruro de boro no es polar, ya que aunque los enlaces sí lo son, como la geometría molecular es triangular plana, las contribuciones se anulan espacialmente ($\mu = 0$).

Pero el trifluorometano sí es polar porque tiene tres enlaces muy polares: C—F y un enlace casi apolar: C—H.

Las contribuciones espaciales en la geometría tetraédrica no se anulan ($\mu \neq 0$).

d) El boro ha sufrido hibridación sp^2 para poder enlazarse con los tres átomos de flúor en una geometría triangular plana. Por su parte, el carbono tiene hibridación sp^3 para unirse con los tres átomos de flúor y el de hidrógeno en una geometría tetraédrica.

38. Para la molécula de CO_2 , indica razonadamente:

- El carácter iónico o covalente de los enlaces.
- La forma geométrica de la misma.
- La carga parcial de cada átomo en los enlaces (δ^+ y δ^-).
- Si se trata de una molécula polar o no.

(Castilla-La Mancha, 2005)

La molécula de CO_2 tiene dos enlaces $\text{C}=\text{O}$ cuya diferencia de electronegatividad es menor de 1,7 (si es necesario, consultar la tabla de electronegatividades de la página 65). Eso quiere decir que los enlaces tienen carácter covalente. El carbono presenta una geometría lineal (dibujo en el libro, página 119) en la que cada átomo de oxígeno comparte dos pares de electrones con el carbono formando dos enlaces covalentes dobles ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$). Como los enlaces son polares, se produce un cierto acercamiento de los pares de electrones compartidos hacia el átomo más electronegativo (el O), existiendo una cierta carga parcial distribuida de la siguiente

manera: $\overset{\delta^-}{\text{O}}=\overset{\delta^+}{\text{C}}=\overset{\delta^-}{\text{O}}$. Aunque los dos enlaces son polares, como la geometría es lineal, los momentos dipolares de enlace se anulan y al final la molécula es apolar ($\mu_T = 0$).

- 39. Los números atómicos del oxígeno, el flúor y el sodio son, respectivamente, 8, 9 y 11. En determinadas condiciones el flúor y el oxígeno reaccionan entre sí y forman difluoruro de oxígeno (OF_2). Razone el tipo de enlace que existirá en esta molécula, determine su geometría molecular y el valor previsible del ángulo de enlace y justifique su polaridad.**

(Cataluña, 2008)

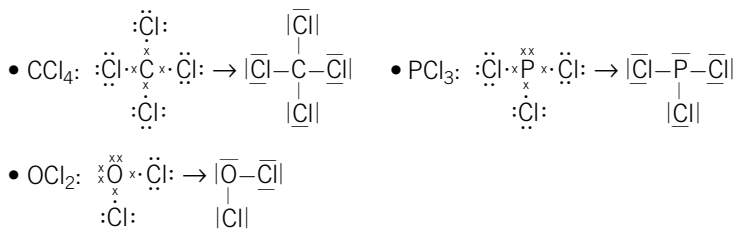
Como el flúor ($[\text{F}]: 1s^2 2s^2 2p^5$) y el oxígeno ($[\text{O}]: 1s^2 2s^2 2p^4$) son dos no metales, ya que tienen muchos electrones en su capa de valencia, cuando formen enlace entre ellos será de tipo covalente, porque compartirán pares de electrones para alcanzar la estabilidad. En la molécula de OF_2 el oxígeno comparte un par de electrones con cada átomo de flúor. Como además el oxígeno tiene dos pares de electrones libres, necesitará una hibridación sp^3 , tetraédrica, para alojar los cuatro pares. Por tanto, la geometría de hibridación es tetraédrica, pero la geometría molecular es angular (debido a los pares libres). El valor previsible del ángulo de enlace es menor de $109,5^\circ$, ya que los pares de electrones libres ocupan más espacio que los pares de enlace y cierran el ángulo tetraédrico. Como los enlaces $\text{F}-\text{O}$ son polares y la geometría molecular es angular, la molécula es polar ($\mu_T \neq 0$).

- 40. Considere las moléculas CCl_4 , PCl_3 , OCl_2 , y responda razonadamente a las siguientes cuestiones:**

- Dibuje la estructura electrónica de Lewis de cada una de las moléculas.
- Indique la disposición espacial de los pares electrónicos que rodean al átomo central.
- Indique la geometría de cada una de las moléculas.
- Discuta la polaridad de cada una de las moléculas anteriores.

(C. Valenciana, 2007)

a) Las estructuras de Lewis son:



b) CCl_4 . El carbono presenta una disposición tetraédrica de los cuatro pares de enlace alrededor suyo.

PCl_3 . El fósforo presenta una disposición tetraédrica de los pares de electrones alrededor suyo. Tres de los pares son de enlace con el cloro y otro es un par libre.

OCl_2 . El oxígeno tiene también una disposición tetraédrica de los pares de electrones. Dos pares son de enlace con el cloro y otros dos son los pares de electrones libres.

c) CCl_4 . Geometría de enlace tetraédrica (cuatro direcciones de enlace) y geometría molecular también tetraédrica.

PCl_3 . Geometría de enlace tetraédrica (cuatro direcciones de enlace), pero geometría molecular piramidal debido al par de electrones libre del fósforo.

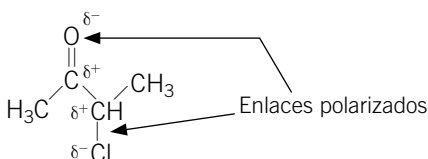
OCl_2 . Geometría de enlace tetraédrica (cuatro direcciones de enlace) y geometría molecular angular, debido a los dos pares de electrones libres del oxígeno.

d) El tetracloruro de carbono es una molécula apolar, ya que aunque los enlaces $\text{C}-\text{Cl}$ son polares, las contribuciones espaciales debido a la geometría tetraédrica se anulan ($\mu_T = 0$). El tricloruro de fósforo sí es polar porque los enlaces $\text{P}-\text{Cl}$ son polares y las contribuciones no se anulan espacialmente al ser la geometría piramidal ($\mu_T \neq 0$). Por la misma razón, la molécula de OCl_2 es también polar.

41. Formula la molécula de la 3-cloro-2-butanona e indica los enlaces polarizados que posee especificando la carga parcial de cada átomo del enlace (δ^+ y δ^-).

(Castilla-La Mancha, 2005)

La molécula de 3-cloro-2-butanona ($\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CHCl}-\text{CH}_3$) posee dos enlaces polarizados: $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}-\text{Cl}$, las cargas parciales están indicadas al lado de cada átomo en la figura:



42. Escriba las estructuras de Lewis de las siguientes moléculas razonando si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas: CH_4 , NH_3 , H_2O .

- En todas las moléculas el número de pares de electrones que rodean al átomo central depende del número de enlaces.
- El ángulo de enlace mayor aparece en la molécula de agua.
- El metano es la única molécula apolar.

(La Rioja, 2005)

Las estructuras están representadas en el libro de texto (página 89).

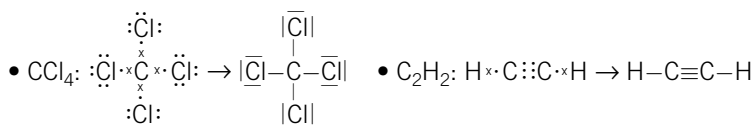
- Esta afirmación es falsa, porque el número de pares de electrones que rodean al átomo central no depende solo del número de enlaces que forme con otros átomos, sino también de los pares de electrones libres que tenga.
- Esta afirmación es falsa, ya que como la geometría de hibridación de las moléculas es tetraédrica, el ángulo de partida para las tres sería el mismo. Como en la molécula de metano no hay pares de electrones libres, el ángulo se corresponde exactamente con el geométrico ($109,5^\circ$), mientras que en el agua los pares de electrones libres ocupan más espacio que los pares de enlace, cerrando el ángulo y llevándolo hasta 105° .
- Esta afirmación es verdadera, ya que tanto el amoníaco como el agua son moléculas polares, porque en ellas existe un momento dipolar distinto de 0. Como la molécula de metano tiene geometría molecular tetraédrica, aunque los enlaces C—H son un poco polares, las contribuciones espaciales se anulan ($\mu_T = 0$).

43. Considere las moléculas: OF_2 , BI_3 , CCl_4 , C_2H_2 .

- Escriba sus representaciones de Lewis.
- Indique razonadamente sus geometrías moleculares utilizando la RPECV o hibridación.
- Justifique cuáles son moléculas polares.
- ¿Qué moléculas presentan enlaces múltiples?

(C. Madrid, 2004)

a) Las estructuras de Lewisson son:



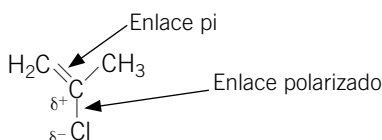
- b) Utilizando la hibridación, la molécula de bifluoruro de oxígeno tiene geometría molecular angular, aunque su geometría de hibridación es tetraédrica (sp^3), ya que el oxígeno presenta dos pares de electrones libres. La molécula de BI_3 tiene geometría molecular triangular plana y la hibridación del átomo central es sp^2 para tener tres direcciones de enlace. El tetracloruro de carbono es una molécula con geometría molecular tetraédrica y una hibridación del átomo de carbono central también tetraédrica (sp^3) con cuatro lóbulos disponibles para formar enlace. Por último, el etino ($HC\equiv CH$) presenta en cada átomo de carbono una hibridación sp que le permite formar un enlace triple entre los dos y un enlace sencillo con los dos átomos de carbono restantes.
- c) La única molécula polar es el OF_2 , ya que es la única en la que las contribuciones al momento dipolar total de cada enlace no se anulan al calcular el momento dipolar total.
- d) Solo presenta enlace múltiple la molécula de etino. Como los dos átomos de carbono comparten tres pares de electrones, se ha formado un enlace triple entre ellos.

44. Escribe la fórmula del 2-cloropropeno:

- Escribe la fórmula química.
- Señala un enlace pi.
- Señala un enlace polarizado.
- Indica la carga parcial de cada átomo en dicho enlace (δ^+ y δ^-).

(Castilla-La Mancha, 2006)

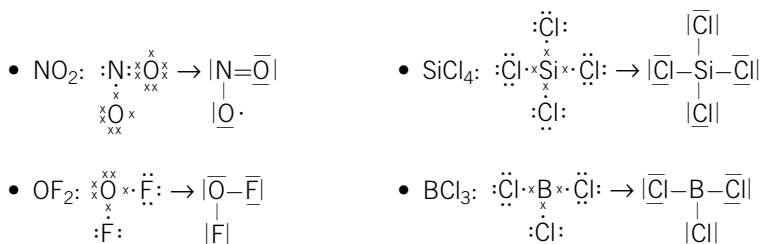
El 2-cloropropeno ($CH=CCl-CH_3$) presenta un enlace pi doble entre el átomo de carbono 1 y el 2 (comparten dos pares de electrones). El enlace polarizado estaría entre el C y el Cl, ya que el cloro es mucho más electronegativo. Las cargas parciales están indicadas en la figura:



- 45. a) Escriba la estructura de Lewis de cada una de las siguientes moléculas y prediga su geometría molecular: NO_2 , $SiCl_4$, OF_2 , BCl_3 .**
- b) Indique, razonando la respuesta, si las moléculas anteriores son o no polares.**

(C. Valenciana, 2006)

Las estructuras de Lewis son:



Geometrías moleculares:

- NO_2 . Es una molécula con geometría angular, aunque la geometría de hibridación del N sea sp^2 (triangular plana), ya que forma dos enlaces sencillos con cada oxígeno y tiene, además, un par de electrones libre. Luego existe un enlace pi que resuena entre los dos oxígenos (en la estructura de Lewis está representado mediante el enlace doble con un oxígeno y el electrón libre del otro) y que justifica la hibridación.
- SiCl_4 . Es una molécula con hibridación sp^3 (tetraédrica). Como utiliza los cuatro lóbulos para formar enlace con los átomos de cloro, la geometría molecular es tetraédrica.
- OF_2 . Geometría angular, aunque la hibridación del átomo de oxígeno sea sp^3 para alojar también los pares de electrones libres.
- BCl_3 . Geometría triangular plana, ya que el boro utiliza una hibridación sp^2 para formar los tres enlaces con los átomos de cloro.

Polaridad:

- La molécula de NO_2 es polar, ya que los enlaces N—O son polares y sus contribuciones espaciales no se anulan. La molécula de OF_2 es también polar, ya que los enlaces O—F son polares y al ser una molécula con geometría angular, el momento dipolar total es distinto de 0.
- Tanto el SiCl_4 como el BCl_3 son moléculas apolares debido a que en ambas geometrías los momentos dipolares de los enlaces Si—Cl y B—Cl (que sí son polares) se anulan.

- 46. Explique por medio del modelo de bandas el tipo de enlace que se presenta en un trozo de sodio y sus propiedades físicas más relevantes. (C. F. Navarra, 2006)**

El sodio es un metal del grupo de los alcalinos, que tiene, por tanto, una configuración $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Eso quiere decir que tendrá disponible la mitad de la banda 3s para que se muevan los electrones con total libertad, por lo que será muy buen conductor de la electricidad. (Dibujo completo en libro, página 109.)

La banda de valencia y la de conducción coinciden, y no es necesario solapar ni dar energía a los electrones para que se muevan por otras bandas. La teoría de bandas supone que como en los metales no existe un solo átomo sino muchísimos, los niveles de energía de los orbitales se van solapando y llegan a formar una banda de energía. Estas bandas de energía se rellenan con los electrones disponibles para cada átomo, y por eso en el caso del sodio las bandas 1s, 2s y 2p estarían llenas, estando la 3s semillena. Para información más detallada, ver los epígrafes dedicados al enlace metálico y a las propiedades de los metales en el tema 3 del libro.

- 47. Justifique la estructura tridimensional de la molécula de agua. Indique el tipo de fuerzas involucradas en las interacciones de las moléculas de esa sustancia consigo misma o con amoníaco.**

(C. F. Navarra, 2005)

La molécula de agua tiene geometría de enlace tetraédrica, ya que el átomo de O necesita cuatro direcciones de enlace, dos para compartir un par de electrones con dos hidrógenos y otras dos para alojar los dos pares de electrones libres que posee. Por ello, su geometría molecular es angular, al formar solo dos enlaces covalentes. El ángulo está además cerrado ($< 109,5^\circ$) debido a que los pares libres ocupan más espacio que los pares de enlace.

Para estudiar las fuerzas intermoleculares con otras moléculas de agua debemos darnos cuenta de que se trata de una molécula polar (enlaces polares O—H y geometría angular), que además contiene el grupo —OH. Como este enlace es muy polar y el átomo de oxígeno muy pequeño, se puede establecer un enlace de hidrógeno entre el hidrógeno de una molécula de agua y el oxígeno de una vecina.

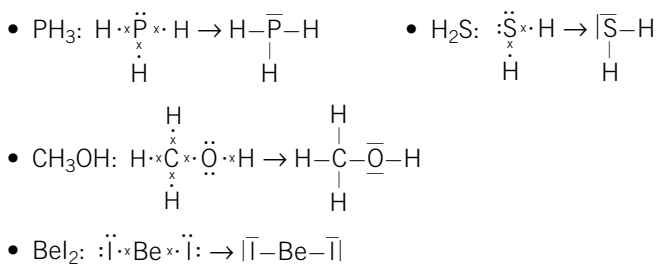
Si en lugar de tener en cuenta dos moléculas de agua queremos explicar la fuerza intermolecular existente en una molécula de agua y una de amoníaco, como en el amoníaco (NH_3) existe el grupo —NH con características parecidas al —OH, también se puede establecer un enlace de hidrógeno entre el hidrógeno de la molécula de agua con el nitrógeno de una vecina, y también entre el hidrógeno del amoníaco y el oxígeno de la molécula de agua.

- 48. Dadas las siguientes moléculas: PH_3 , H_2S , CH_3OH , BeI_2 .**

- Escriba sus estructuras de Lewis.**
- Razone si forman o no enlaces de hidrógeno.**
- Deduzca su geometría aplicando la teoría de hibridación.**
- Explique si estas moléculas son polares o apolares.**

(C. Madrid, 2007)

a) Las estructuras de Lewis son:



- b) Solo forma enlace de hidrógeno el metanol (CH_3OH), ya que presenta la agrupación $-\text{OH}$, que permite que exista esta interacción intermolecular entre el oxígeno de una molécula y el hidrógeno de la vecina.
- c) La molécula de PH_3 es piramidal, presenta hibridación sp^3 , tetraédrica, pero como el átomo central tiene un par de electrones libre, una de las direcciones de enlace queda libre. La de H_2S presenta también hibridación sp^3 en el átomo central, aunque, como tiene que alojar dos pares libres, la geometría molecular es angular. La molécula de metanol presenta hibridación sp^3 y tiene geometría tetraédrica, ya que las cuatro direcciones de enlace están ocupadas por tres átomos de hidrógeno y un átomo de oxígeno. La molécula de BeI_2 es lineal con hibridación sp , para formar dos enlaces $\text{Be}-\text{I}$. (Ver representaciones gráficas en el libro.)
- d) Excepto el yoduro de berilio, que es apolar porque la contribución de los dos enlaces polares $\text{Be}-\text{I}$ se anula al tener geometría lineal, las otras tres moléculas son polares. En ellas los enlaces entre el átomo central y el resto son polares y, además, las contribuciones no se anulan espacialmente ($\mu_{\text{T}} \neq 0$).

49. Dadas las siguientes moléculas: CH_4 , NH_3 , SH_2 y BH_3 .

- Justifique sus geometrías moleculares en función de la hibridación del átomo central.
- Razone qué moléculas serán polares y cuáles apolares.
- ¿De qué tipo serán las fuerzas intermoleculares en el CH_4 ?
- Indique, razonadamente, por qué el NH_3 es el compuesto que tiene mayor temperatura de ebullición.

(C. Madrid, 2008)

- a) El CH_4 es una molécula con geometría de hibridación tetraédrica, y como no tiene pares libres su geometría molecular también es tetraédrica. La hibridación en el átomo de carbono es sp^3 para poder tener cuatro lóbulos. El NH_3 presenta también hibridación sp^3 , con tres lóbulos formando enlace con los tres átomos de H y el restante ocupado por un par libre.

Su geometría de hibridación es tetraédrica, y su geometría de enlace es piramidal. El SH_2 es una molécula en la que el S presenta hibridación también sp^3 , tetraédrica, pero como tiene dos pares de electrones alojados en dos de los lóbulos, su geometría molecular es angular. Por último, el BH_3 presenta hibridación sp^2 , triangular plana, para alojar los electrones de enlace en los tres lóbulos sp^2 . (Ver representaciones gráficas en el libro.)

- b) Serán polares las moléculas de NH_3 y SH_2 , ya que presentan enlaces polares y su geometría espacial hace que las contribuciones no se anulen ($\mu \neq 0$). Mientras que en las moléculas de CH_4 y BH_3 , aunque los enlaces son polares, su geometría espacial tetraédrica y triangular plana, respectivamente, las contribuciones espaciales se anulan ($\mu = 0$).
- c) Al tratarse de una molécula apolar, presentará interacciones intermoleculares tipo London.
- d) Porque el amoníaco presenta entre sus moléculas interacción por enlace de hidrógeno, que es la fuerza intermolecular más fuerte y hace que las moléculas tengan punto de fusión y ebullición mayores porque cuesta más romper dicha interacción.

- 50. Representar y nombrar la forma geométrica del CH_4 y NH_3 . Indicar el valor aproximado del ángulo de enlace en el CH_4 y explicar por qué el ángulo de enlace en el NH_3 es menor que el del CH_4 . ¿Cuál es la fuerza intermolecular más importante presente en cada sustancia en estado líquido?**

(P. Asturias, 2005)

Las representaciones gráficas de las dos moléculas, tanto del metano (CH_4) como del amoníaco (NH_3) están en el libro en forma de estructura de Lewis, en la TRPECV y en la teoría de hibridación. El valor del ángulo de enlace en el amoníaco es menor que en el metano, porque aunque las dos geometrías de enlace son tetraédricas, la molécula de amoníaco tiene un par libre que ocupa más espacio que un par de enlace, cerrando el ángulo. Las fuerzas intermoleculares presentes en el metano son de tipo London, ya que se trata de una molécula apolar. En el amoníaco, las interacciones son por enlace de hidrógeno, debido a que posee la agrupación $-\text{NH}$.

- 51. Con respecto a la molécula de CCl_4 , indique razonadamente:**
- a) Qué tipo de hibridación presenta el átomo de carbono.
 - b) Cómo será la polaridad de los enlaces y de la molécula.
 - c) Si será soluble o no en agua.
 - d) De qué tipo y cómo será la fortaleza de los enlaces que forman entre sí moléculas distintas de ese compuesto.

(Cantabria, 2007)

- a) En la molécula de tetracloruro de carbono (CCl_4), el átomo de carbono presenta hibridación sp^3 , ya que de esta manera tiene cuatro lóbulos sp^3 para formar enlace con los cuatro átomos de cloro. Su geometría de hibridación y enlace es tetraédrica.
- b) Los enlaces $\text{C}-\text{Cl}$ son polares debido a la diferencia de electronegatividad entre los dos átomos. Sin embargo, al contener cuatro enlaces iguales en una geometría tetraédrica, las contribuciones se anulan espacialmente y el momento dipolar total de la molécula es 0, siendo apolar.
- c) Al ser apolar, no será soluble en agua ni en disolventes polares, ya que no puede interaccionar con los dipolos del agua, que romperían las interacciones moleculares, solubilizándola.
- d) Como se trata de una molécula apolar, la interacción intermolecular será debida a fuerzas tipo London, muy débiles.

52. Considere las siguientes moléculas: H_2O , HF , H_2 , CH_4 y NH_3 .

- a) ¿Cuál o cuáles son polares?**
- b) ¿Cuál presenta el enlace con mayor contribución iónica?**
- c) ¿Cuál presenta el enlace con mayor contribución covalente?**
- d) ¿Cuál o cuáles pueden presentar enlace de hidrógeno?**

(C. Madrid, 2004)

- a) Son polares las moléculas de H_2O , HF y NH_3 . El agua es polar, ya que los enlaces $\text{H}-\text{O}$ son polares y la geometría molecular es angular, con lo que las contribuciones se suman y el momento dipolar total es distinto de 0. El HF también es polar, al tratarse de una molécula lineal con el enlace HF muy polar. El amoníaco es una molécula polar, ya que los enlaces $\text{N}-\text{H}$ son polares y tiene geometría piramidal. Las contribuciones no se anulan espacialmente y el momento dipolar total es distinto de 0.
- b) El enlace con mayor contribución iónica lo presenta aquella en la que la diferencia de electronegatividad entre los dos átomos que forman el enlace es la mayor. En este caso, la molécula de HF , ya que todas las moléculas contienen enlaces entre el hidrógeno y otro átomo. Como el más electronegativo de todos ellos es el F, la diferencia de electronegatividad $\text{H}-\text{F}$ será la mayor.
- c) La mayor contribución covalente corresponde a la molécula que contenga el enlace en el que la diferencia de electronegatividad entre los átomos que lo forman es la menor. En este caso la de H_2 , ya que está formada por dos átomos iguales.

- d) Presentan enlace de hidrógeno aquellas moléculas que contienen las agrupaciones —NH , —OH y HF , formadas por hidrógeno y un átomo pequeño y muy electronegativo. En estas circunstancias se forma enlace de hidrógeno entre el heteroátomo (N, O, F) de una molécula y el hidrógeno de la vecina. De las moléculas dadas cumplen esta condición el agua (H_2O), el amoníaco (NH_3) y el fluoruro de hidrógeno (HF).

- 53. Compare, a nivel cualitativo y basándose en los tipos de enlace presentes, las propiedades generales (solubilidad en agua, temperatura de fusión y conductividad eléctrica) de las sustancias plata, amoníaco, metano y cloruro de potasio.**

(C. F. Navarra, 2006)

Tipos de enlace. La plata es un metal, el amoníaco es una sustancia covalente molecular polar, el metano es una sustancia covalente molecular apolar y el cloruro de potasio es un compuesto iónico.

Solubilidad en agua. La plata es insoluble en agua, al estar constituida por una red metálica de cationes con los electrones moviéndose alrededor y no permitiendo, por tanto, que el agua rompa esta estructura. El amoníaco es una sustancia covalente polar, por lo que se solubilizará en agua, al estar formada por dipolos que interaccionan con los dipolos del agua. El metano es insoluble en agua, ya que se trata de una sustancia covalente apolar y no forma dipolos. Por último, el cloruro de potasio es un sólido iónico, que en agua se separa en los iones constituyentes, solubilizándose.

Temperatura de fusión. Es evidente que los dos sólidos son los que mayor temperatura de fusión tendrán. En principio, las redes metálicas suelen tener un punto de fusión mayor que las redes iónicas. Como además el metal es de transición, su punto de fusión suele ser más elevado que el de los metales de los grupos representativos. Así que el punto de fusión de la plata será más alto que el del cloruro de potasio. Entre el amoníaco y el metano, como el amoníaco presenta enlace de hidrógeno intermolecular, su punto de fusión será mayor que el del metano, que es una molécula apolar y presenta una interacción intermolecular muy débil, como son las fuerzas de London.

Conductividad eléctrica. La plata, al ser un metal y presentar movimiento de electrones alrededor de la red catiónica, presentará una alta conductividad eléctrica. El amoníaco, como es una sustancia polar, también será ligeramente conductor. El metano, como es apolar e insoluble en agua, no conducirá la corriente. Por último, el cloruro de potasio, al tratarse de una red iónica, solo conducirá la corriente fundido o en disolución acuosa, ya que es cuando los iones pueden moverse con libertad.

- 54. Entre las sustancias siguientes: HF, SiO₂, CH₄, I₂ y NaCl, identifica razonadamente:**
- a) Un gas formado por moléculas tetraédricas.**
 - b) Compuestos solubles en tetracloruro de carbono.**
 - c) Sustancia que presenta interacciones por enlace de hidrógeno.**
 - d) Sustancia soluble en agua que puede conducir la corriente eléctrica.**

(Islas Baleares, 2005)

- a) Sería el CH₄ (metano), que es un gas a temperatura ambiente y sus moléculas tienen geometría tetraédrica para poder formar cuatro enlaces covalentes sencillos C—H.
- b) El tetracloruro de carbono es un disolvente orgánico apolar (CCl₄), y, por tanto, los compuestos solubles en él deben ser también apolares (semejante disuelve a semejante). De las sustancias anteriores, el I₂ y el CH₄ cumplen las características mencionadas, ya que ambos son moléculas covalentes apolares.
- c) De todas las anteriores solo el HF puede presentar enlace de hidrógeno, ya que es la única que cumple la condición de contener un grupo en el que el carbono esté unido mediante enlace covalente a un átomo pequeño y muy electronegativo, en este caso el flúor.
- d) En principio, la que mejor cumple las condiciones es el NaCl, compuesto iónico que forma una red soluble en agua y disolventes polares, ya que se disocia en sus dos iones constituyentes, el Na⁺ y el Cl⁻, conduciendo la corriente eléctrica por el movimiento iónico.

- 55. Responde razonadamente a las siguientes preguntas sobre el butano y el nitrato potásico:**

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

(Islas Baleares, 2006)

- a) Butano: CH₃—CH₂—CH₂—CH₃; nitrato potásico: KNO₃.
El butano es un compuesto orgánico formado por enlaces C—H prácticamente apolares y es insoluble en agua y en disolventes polares. El nitrato potásico es una sal iónica que en agua se disocia en sus iones constituyentes, rompiéndose la red, por lo que es perfectamente soluble tanto en agua como en disolventes polares.

- b) El butano es una molécula formada por enlaces C—C y C—H covalentes en los que se comparten pares de electrones. Con otras moléculas de butano, la interacción sería tipo London, ya que se trata de una molécula apolar. El nitrato potásico no es una molécula; es un compuesto iónico que forma una red en la que hay fuerzas de atracción entre el catión potasio (K^+) y el anión nitrato (NO_3^-).
- c) A temperatura ambiente, el butano es un gas, ya que la interacción entre moléculas es muy débil y su masa molecular no es muy alta. El nitrato potásico es un sólido con alto punto de fusión, ya que las uniones por fuerzas de atracción entre cargas de signo opuesto son muy energéticas.

56. Razonar las siguientes proposiciones:

- a) El cloruro de sodio funde a 800 °C, mientras que el Cl_2 gaseoso, a temperatura ambiente.**
- b) El diamante no conduce la electricidad, mientras que el Ni sí.**

(Extremadura, 2005)

- a) El cloruro de sodio (NaCl) es un sólido iónico que forma una red cristalina iónica en las tres direcciones del espacio. En ella, los iones Na^+ y Cl^- están unidos fuertemente por fuerzas electrostáticas, lo que hace que el compuesto sea muy estable y con alto punto de fusión. Sin embargo, el Cl_2 es una sustancia formada por moléculas en las que existe un enlace covalente entre los dos átomos de cloro. Las uniones intermoleculares tipo London son muy débiles, y esto hace que su estado sea gaseoso.
- b) El diamante es un sólido covalente atómico formado por átomos de carbono unidos mediante enlaces covalentes con geometría tetraédrica en las tres direcciones del espacio. Los electrones se encuentran en el enlace, por eso no hay movilidad y no conduce la electricidad. El níquel es un metal y está formado por una red catiónica con electrones que se mueven alrededor con total libertad, lo que permite conducir la corriente eléctrica.

57. a) Indica qué tipo de enlace presentan los compuestos NaBr y BrF. b) Ordena los compuestos NaBr, BrF y NBr_3 en orden creciente de sus puntos de fusión. Razona las respuestas.

(Castilla-La Mancha, 2005)

- a) El NaBr es un compuesto que presenta una interacción entre un metal (Na) y un no metal (Br). Para que ambos alcancen la estabilidad, el sodio cede un electrón de su capa de valencia

al bromo, y ambos quedan ambos con una configuración de gas noble. El enlace que los une es, por tanto, iónico. Sin embargo, el bromo y el flúor no pueden interaccionar de la misma manera, ya que ambos tienen muchos electrones en la capa de valencia (7) y consiguen la estabilidad al compartir en este caso un par de electrones, quedando unidos mediante enlace covalente.

- b) Como el NaBr es un sólido iónico, será el que mayor punto de fusión tenga de los tres. Para discernir entre el BrF y el NBr₃, debemos tener en cuenta las fuerzas intermoleculares que los unen. La molécula de BrF es polar debido a la diferencia de electronegatividad entre el Br y el F. La molécula de NBr₃ tiene geometría piramidal (geometría de enlace tetraédrica con un par libre), y como el enlace N—Br es polar y con dicha geometría no se anula espacialmente, el momento dipolar total es distinto de 0 y la molécula es polar. De manera que ambas moléculas con enlace covalente polar tendrán interacciones intermoleculares tipo Van der Waals, que son mayores a medida que aumenta la polaridad de la molécula. El momento dipolar total en la molécula de bromuro de nitrógeno y su masa molecular son mayores que en la de monofluoruro de bromo y, por tanto, su punto de fusión será mayor.

(Nota: no existe ninguna información de estos compuestos en ninguna base de datos de compuestos químicos que permita verificar sus puntos de fusión, de hecho, el NBr₃ no existe en la naturaleza de forma libre, sino como amoniato.)

58. Explique:

- Por qué el cloruro de hidrógeno disuelto en agua conduce la corriente eléctrica.**
- La poca reactividad de los gases nobles.**
- La geometría molecular del tricloruro de boro.**

(Andalucía, 2007)

- Porque el HCl es un compuesto covalente polar y, por tanto, forma dipolos. De hecho, en disolución se encuentra prácticamente dissociado en H⁺ y Cl⁻, con lo que existe un movimiento de cargas positivas y negativas que explicaría la conductividad.
- Los gases nobles tienen una configuración de capa completa (ns^2np^6) y, por tanto, presentan poca tendencia a reaccionar, ya que son muy estables por sí mismos.

- c) El BCl_3 es una molécula con geometría triangular plana. El boro (átomo central) necesita tres direcciones de enlace para formar los tres enlaces covalentes sencillos con los átomos de cloro y no tiene ningún par de electrones libre. Según la teoría RPECV, la geometría de enlace sería triangular plana, al igual que la geometría molecular.

PRESENTACIÓN

- En una reacción química, además de producirse una transformación de reactivos en productos se experimenta una variación de energía que se puede manifestar por la emisión o absorción de calor. Este hecho fundamental, utilizado especialmente desde la Revolución Industrial, ha servido para mejorar el bienestar (sistemas de calefacción, calderas...) e impulsar el desarrollo industrial (maximización de eficiencia de motores y generadores). Es importante subrayar, además, la influencia de los combustibles fósiles en la economía mundial a pesar de sus efectos negativos para el medio ambiente.
- Ciertos conceptos incluidos en el tema han sido ya introducidos en 1.º de Bachillerato al estudiar las transformaciones calor-trabajo, pero el enfoque que hay que darle es muy diferente, ya que de todos los posibles procesos en los que se genera o absorbe calor, el alumno debe fijarse solo en los químicos.
- De todos los conceptos, los más difíciles de entender para los alumnos son la energía interna y el concepto de trabajo de expansión-compresión de un sistema, ya que son los que menor aplicación tienen en los problemas de termoquímica a este nivel.
- Es interesante resaltar el concepto de entropía como desorden molecular y mencionar la teoría de Gaia propuesta por Lovelock como un sistema que se autorregula porque, entre otras muchas cosas, cuando disminuye la entropía en una parte del sistema, aumenta al mismo tiempo en otra.

OBJETIVOS

- Conocer los conceptos básicos y las principales transformaciones de la termodinámica.
- Relacionar el trabajo, el calor y la energía interna mediante el primer principio de la termodinámica.
- Diferenciar entre Q_v y Q_p e identificarlos con ΔU y ΔH , respectivamente.
- Conocer los conceptos de ΔH_f° , ΔH_e° y ΔH_r° , y relacionarlos aplicando la ley de Hess.
- Relacionar el concepto de entropía con el grado de desorden de los sistemas.
- Interpretar el significado del valor de ΔG para predecir la espontaneidad de un proceso químico.
- Construir diagramas entálpicos diferenciando entre procesos endotérmicos y exotérmicos.
- Conocer y valorar el papel de la termoquímica en la tecnología y la sociedad.

CONTENIDOS

Conceptos

- Introducción a la termoquímica. Sistemas, variables y transformaciones termodinámicas. Trabajo de expansión-compresión de un gas. Calor. Procesos exotérmicos y endotérmicos.
- Primer principio de la termodinámica. Transferencia de calor a presión constante (Q_p) y a volumen constante (Q_v).
- Entalpías de formación, reacción y enlace. Ley de Hess. Utilización de la ley de Hess en el cálculo de entalpías de reacción a partir de entalpías de formación, reacción y enlace. Diagramas entálpicos.
- Entropía. Segundo principio de la termodinámica. Entropía molar estándar. Tercer principio. Entropía de reacción.
- Energía libre de Gibbs. Condiciones de equilibrio y espontaneidad. Energía libre de Gibbs de formación y reacción.
- Aplicaciones energéticas de las reacciones químicas. Combustibles. Dispositivos de frío-calor. Valor energético de los alimentos.

Procedimientos, destrezas y habilidades

- Cálculo de la U , W , Q en un proceso químico, a partir del primer principio.
- Estudio de la relación entre Q_p y Q_v para sólidos, líquidos y gases ideales.
- Cálculo de la entalpía de una reacción, utilizando las entalpías de enlace o de formación.
- Cálculo de la entalpía de una reacción mediante la ley de Hess.
- Predicción y cálculo de la variación de entropía y de la energía libre de Gibbs para un proceso químico.
- Predicción de la espontaneidad de un proceso químico en función de su ΔH y ΔS .
- Interpretación de los diagramas entálpicos para procesos endotérmicos y exotérmicos.

Actitudes

- Valoración de la importancia de las aplicaciones de la termoquímica en la tecnología y en la industria, lo que ha contribuido al desarrollo del bienestar social.
- Reconocimiento de los efectos nocivos sobre el medio ambiente, el clima y la salud derivados del uso de los combustibles fósiles.
- Toma de conciencia del carácter limitado de los combustibles fósiles (gas natural, butano, gasóleo, gasolina) y, por tanto, de la necesidad de desarrollar fuentes de energía renovables (biomasa, eólica, solar, hidráulica).

EDUCACIÓN EN VALORES**1. Educación del consumidor**

Concienciar a los alumnos de la necesidad de la revisión de las calderas y de los sistemas de combustión domésticos de propano, butano o gas natural, debido a la peligrosidad de que se produzca una combustión incompleta, con la emisión de CO, gas altamente tóxico e incluso mortal en concentraciones relativamente bajas.

2. Educación ambiental

Reflexionar sobre cómo el uso de los combustibles fósiles genera una gran cantidad de emisión de CO₂ a la atmósfera que contribuye al efecto invernadero. Se hace necesario también resaltar la necesidad de llevar a cabo un consumo responsable de este tipo de combustibles, ya que constituyen una energía no renovable. Proponer a los alumnos como medida que pueden tomar ellos y sus familias el uso del transporte público.

3. Educación para la salud

Analizar con los alumnos el contenido energético de algunos de los alimentos que ingieren de forma habitual, resaltando el alto nivel calórico de alguno de ellos, sin que aporten ningún otro beneficio. Potenciar el consumo de alimentos saludables. Y la importancia de comenzar el día con un buen desayuno que permita afrontar las clases con suficiente energía.

CRITERIOS DE EVALUACIÓN

1. Diferenciar entre los sistemas termoquímicos y las transformaciones que pueden sufrir.
2. Enunciar el primer principio de la termodinámica y aplicarlo a un proceso químico.
3. Relacionar Q_v con Q_p e identificarlos con ΔU y ΔH , respectivamente.
4. Calcular ΔH_f° de un proceso químico aplicando la ley de Hess.
5. Aplicar el segundo principio de la termodinámica a la predicción de la evolución de los sistemas.
6. Razonar la espontaneidad de un proceso en función de ΔG ($\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$).
7. Interpretar la información proporcionada por los diagramas entálpicos.
8. Valorar las aplicaciones de la termoquímica en la tecnología y la sociedad.

1. **Calcula el trabajo realizado cuando se comprime un gas desde un volumen de $5,0 \text{ dm}^3$ hasta un volumen de $1,0 \text{ dm}^3$, a una presión constante de 10^5 Pa .**

Interpreta el resultado obtenido.

A partir de la expresión del trabajo efectuado sobre el sistema, y sustituyendo los datos del enunciado, se obtiene un valor de 400 J.

$$W = -P_{\text{ext}} \cdot \Delta V = -10^5 \text{ N/m}^2 \cdot (1,0 - 5,0) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 400 \text{ J}$$

El trabajo realizado sobre el sistema es una medida de la energía transmitida. El signo positivo indica que aumenta la energía interna del sistema.

2. **Si los procesos reversibles no existen realmente, ¿por qué se les concede tanta importancia? Si queremos calentar agua de 0 a 50°C por vía reversible, ¿cómo se debería hacer?**

Porque sirven para deducir las leyes universales que rigen los procesos termodinámicos y que cumplen aproximadamente todos los fenómenos reales.

Calentar el agua de forma exactamente reversible es irrealizable; ahora bien, para realizarlo de forma prácticamente reversible se dispone de un termostato muy bien regulado en el que se pueda ir aumentando gradualmente la temperatura. Se introduce el agua dentro del termostato a 0°C , y entonces, poco a poco, se va incrementando la temperatura de forma que constantemente sea un infinitésimo superior a la temperatura del agua; así hasta llegar a alcanzar los 50°C .

3. **En una bomba calorimétrica se queman totalmente 100 g de un combustible, originando un aumento en la temperatura de 1 litro de agua de 30°C . Calcula el calor desprendido en la reacción de combustión.**

Datos: $c_e(\text{H}_2\text{O}) = 4180 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

La variación de calor se obtiene de la expresión:

$$\Delta Q = m \cdot c_e \cdot \Delta T$$

donde sustituyendo la masa, el calor específico y el incremento de la temperatura, queda:

$$\Delta T = (T_f - T_i) = 30^\circ\text{C}, \text{ que equivale a una diferencia de } 30 \text{ K}$$

Se obtiene que el calor desprendido es:

$$\Delta Q = 0,1 \text{ kg} \cdot 4180 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K}) \cdot 30 \text{ K} = 12\,540 \text{ J}$$

4. En cuanto a la energía interna de un sistema: (Selecciona la respuesta válida).
- a) Su variación en el transcurso de una transformación depende del camino seguido en la transformación.
 - b) Es igual al calor máximo que puede dar el sistema.
 - c) Corresponde a la energía potencial de las moléculas del sistema.
 - d) Solo podemos conocer su variación en el transcurso de un proceso y nunca su valor absoluto.

(Cataluña, 2007)

- a) Falso. Es una función de estado y, por tanto, no depende del camino seguido.
- b) Falso. Es igual a la suma del trabajo y del calor intercambiado.
- c) Falso. Comprende todas las energías de los componentes del sistema, no solo la potencial.
- d) Verdadero. Solo se puede determinar sus variaciones a partir de otras magnitudes, como el trabajo y el calor.

5. A presión constante tienen lugar las siguientes transformaciones:

- a) $\text{Hg} (l) \rightarrow \text{Hg} (g)$
- b) $3 \text{O}_2 (g) \rightarrow 2 \text{O}_3 (g)$
- c) $\text{H}_2 (g) + \text{F}_2 (g) \rightarrow 2 \text{HF} (g)$

¿En qué caso el sistema realiza trabajo sobre el entorno?

¿En cuál lo realiza el entorno sobre el sistema?

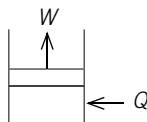
¿En cuál no se realiza trabajo?

La variación en el número de moles gaseosos (Δn) entre productos y reactivos, indica que:

- a) Para la primera reacción: $\Delta n = 1$; tiene lugar una expansión o aumento del volumen en el sistema y, por tanto, el sistema realiza trabajo sobre el entorno. $W < 0$.
- b) Para la segunda reacción: $\Delta n = -1$; se produce una disminución de volumen del sistema, que se manifiesta por una compresión del mismo; en este caso, el entorno realiza trabajo sobre el sistema. $W > 0$.
- c) En la tercera reacción: $\Delta n = 0$; no hay variación en el número de moles de gas ni en el volumen del sistema. Por tanto, ni se expande ni se comprime, no se realiza trabajo. $W = 0$.

6. Responde a las siguientes cuestiones:

- a) Calentamos el gas de un cilindro metálico vertical dotado de un pistón de 3 kN de peso y el pistón se desplaza 20 cm. Considerando que el calor absorbido por el gas ha sido de 40 J, calcule la variación de energía interna del gas.



- b) ¿Qué significado físico tiene la energía interna de un sistema?
 c) ¿Qué significa que la energía interna es una función de estado?
 d) ¿Se puede determinar la energía interna de un sistema?
 Razone la respuesta.

(Cataluña, 2007)

- a) El primer principio de la termodinámica establece que la variación de energía interna del sistema es la suma del calor absorbido y el trabajo realizado por el sistema.

$$\Delta U = Q + W$$

Primero se calcula el trabajo de expansión:

$$W = -F_{\text{ext}} \cdot \Delta x = -3000 \text{ N} \cdot 0,2 \text{ m} = -600 \text{ J}$$

Teniendo en cuenta que el calor absorbido es de 40 J: $Q = 40 \text{ J}$.

Sustituyendo ambos valores:

$$\Delta U = 40 \text{ J} - 600 \text{ J} = -560 \text{ J}$$

Como resultado, la energía interna del sistema disminuye en 560 J.

- b) La energía interna incluye todas las formas de energía que tiene un sistema, y se puede considerar como la suma de las energías potencial y cinética de las moléculas que forman el sistema.
- c) Las funciones de estado solo dependen del estado inicial y final de una transformación, siendo independiente del camino seguido.
- d) No se pueden determinar los valores absolutos de la energía interna de un sistema. Pero sí es posible determinar experimentalmente las variaciones de energía interna cuando el sistema experimenta una transformación.

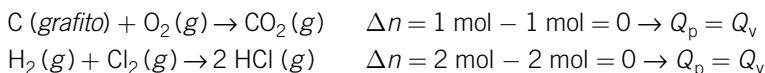
7. Escribe una reacción química para la que el calor de reacción a volumen constante sea igual que el calor de reacción a presión constante.

Suponiendo un comportamiento ideal, el calor a presión constante se relaciona con el calor a volumen constante a partir de la ecuación:

$$Q_p = Q_v + \Delta n \cdot R \cdot T$$

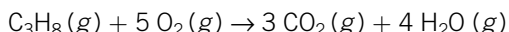
Para que ambos calores tengan el mismo valor debe cumplirse que el número de moles de los componentes gaseosos del sistema no cambie al producirse la reacción; de esta forma $\Delta n = 0$ y se cumple que $Q_p = Q_v$.

Por ejemplo:



- 8. A la temperatura de 200 °C y presión atmosférica se quema un mol de propano desprendiéndose 1700 kJ de energía calorífica:**
- a) Escribe ajustada la ecuación termoquímica de combustión.**
- b) Calcula la variación de energía interna del proceso.**

a) Ecuación química ajustada:



b) De la ecuación ajustada se obtiene la variación en el número de moles gaseosos:

$$\Delta n = 3 \text{ mol} - 6 \text{ mol} = -3 \text{ mol}$$

A partir de la ecuación que relaciona energía interna y entalpía:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T \rightarrow \Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot R \cdot T$$

Y sustituyendo los valores:

$$R = 8,31 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}; T = 473 \text{ K}; \Delta n = -3 \text{ mol}$$

se obtiene que la energía interna del sistema disminuye en 1688 kJ.

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta H - \Delta n \cdot R \cdot T = \\ &= -1700000 \text{ J} - (-3 \text{ mol}) \cdot 8,31 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} \cdot 473 \text{ K} \\ \Delta U &= -1688 \text{ kJ} \end{aligned}$$

- 9. ¿Qué significado tienen los siguientes datos? Escribe las ecuaciones termoquímicas correspondientes a cada apartado.**

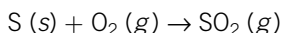
a) $\Delta H_f^\circ \text{SO}_2(\text{g}) = -296,8 \text{ kJ}$

b) $\Delta H_f^\circ \text{CO}_2(\text{g}) = -393,5 \text{ kJ}$

c) $\Delta H_f^\circ \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) = +227,5$

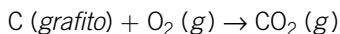
Se define la entalpía de formación (ΔH_f°) como el calor que se absorbe o desprende cuando se forma un mol de compuesto a partir de los elementos que lo constituyen en su estado natural.

a) Formación del dióxido de azufre:



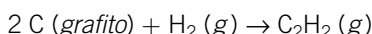
El dato indica que en la formación de un mol de dióxido de azufre se desprende una energía calorífica de 296,8 kJ.

- b) Formación del dióxido de carbono:



En la formación de un mol de dióxido de carbono se desprende una energía calorífica de 393,5 kJ.

- c) Formación del acetileno:



En la formación de un mol de acetileno se absorbe una energía de 227,5 kJ.

10. Sabiendo que la combustión de 1 kg de TNT libera 4600 kJ y teniendo en cuenta los datos que se adjuntan, calcule:

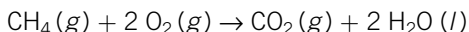
a) La entalpía estándar de combustión del metano.

b) El volumen de metano medido a 25 °C y 1 atm de presión que es necesario para producir la misma energía que 1 kg de TNT.

Datos: ΔH_f° (kJ/mol): $\text{CH}_4 (\text{g}) = -75$; $\text{CO}_2 (\text{g}) = -394$; $\text{H}_2\text{O} (\text{g}) = -242$.

(C. Madrid, 2006)

- a) Reacción de combustión del metano:



$$\Delta H_r^\circ = \Sigma (n_p \cdot \Delta H_f^\circ \text{ p}) - \Sigma (n_r \cdot \Delta H_f^\circ \text{ r})$$

$$\Delta H = (-394 \text{ kJ/mol} \cdot 1 \text{ mol} - 2 \text{ mol} \cdot 242 \text{ kJ/mol}) - (-75 \text{ kJ/mol} \cdot 1 \text{ mol})$$

$$\Delta H = -803 \text{ kJ}$$

- b) Teniendo en cuenta que en la combustión de 1 mol de metano se liberan 803 kJ, para que se liberen 4600 kJ serán necesarios $4600/803 = 5,7$ mol de metano.

A partir de la ecuación de los gases ideales se obtiene el volumen que corresponde a los 5,7 mol de metano:

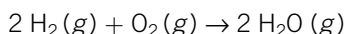
$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{5,7 \cdot 0,082 \cdot 298}{1} = 139,3 \text{ L de CH}_4$$

11. Calcule la entalpía de formación del agua utilizando energías de enlace promedio y luego calcule la energía producida en los motores de un cohete por la combustión de los 150 m³ de hidrógeno de sus depósitos (200 atm y 10 °C), suponiendo un comportamiento ideal del gas.

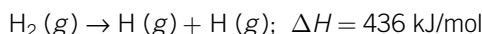
Datos: energías de enlace promedio en kJ/mol: O=O, 498; O—H, 463; H—H, 436.

(C. F. Navarra, 2006)

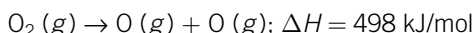
Ecuación de formación del agua:



La energía necesaria para romper el enlace entre átomos de hidrógeno (H–H) es de 436 kJ/mol, y corresponde a la ecuación:



La energía necesaria para romper el enlace entre átomos de oxígeno (O=O) es de 498 kJ/mol, según la ecuación:



A partir de la ecuación ajustada se observa que se rompen dos enlaces H–H y un enlace O=O, y se forman cuatro enlaces O–H.

$$\Delta H_f^\circ = \Sigma (\text{energía de enlaces rotos}) - \Sigma (\text{energía de enlaces formados})$$

Sustituyendo los datos de las energías de enlace:

$$\Delta H_f^\circ = (2 \cdot 436 \text{ kJ} + 1 \cdot 498 \text{ kJ}) - (4 \cdot 463 \text{ kJ})$$

$$\Delta H_f^\circ = 1370 \text{ kJ} - 1852 \text{ kJ} = -482 \text{ kJ}$$

Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción, este valor corresponde a la entalpía de formación de dos moles de agua; por tanto, para la formación de un mol de agua:

$$\Delta H_f^\circ = -241 \text{ kJ/mol}$$

Suponiendo un comportamiento ideal del hidrógeno, se calcula el número de moles contenidos en 150 m³ a 200 atm y temperatura de 10 °C. Para ello previamente se expresan los 150 m³ en litros, y la temperatura, en kelvin:

$$150 \text{ m}^3 \cdot \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} = 1,5 \cdot 10^5 \text{ L}; T = 273 + 10 = 283 \text{ K}$$

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{200 \text{ atm} \cdot 1,5 \cdot 10^5 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 283 \text{ K}} \rightarrow$$

$$\rightarrow n = 1,3 \cdot 10^6 \text{ moles de hidrógeno}$$

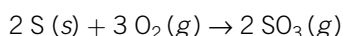
A partir de la energía liberada por cada mol de agua formada (241 kJ/mol) se obtiene la cantidad total de energía desprendida:

$$Q = -241 \text{ kJ/mol} \cdot 1,3 \cdot 10^6 \text{ mol} = -3,13 \cdot 10^8 \text{ kJ}$$

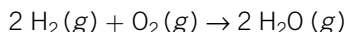
12. Explica si los procesos siguientes representan un aumento o una disminución de la entropía del sistema.

- a) Formación de trióxido de azufre a partir de sus elementos.**
b) Formación de cristales de sulfato de cobre (II).

a) En la formación de trióxido de azufre se produce un aumento de entropía debido a la desorganización de la estructura cristalina del azufre y a que el número de moléculas en estado gaseoso disminuye, según la reacción:



- b) En la fusión del agua se produce un aumento del desorden del sistema y de la entropía. Las moléculas en el estado sólido están más ordenadas que cuando se encuentran en estado líquido.
- c) En la combustión del hidrógeno se produce una mayor organización del sistema; el número de moléculas en estado gaseoso disminuye, pasando de 3 moléculas gaseosas a solo dos moléculas gaseosas, por lo que la entropía disminuye:



- d) En la formación del sulfato de cobre se forma una estructura cristalina ordenada con disminución de la entropía del sistema.

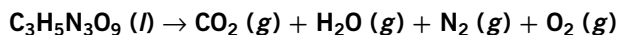
13. Comenta la veracidad de la frase: «Es imposible realizar una transformación que vaya acompañada de disminución de entropía».

Falsa, ya que entonces sería imposible, por ejemplo, enfriar un cuerpo, ordenar un sistema, construir una casa, etc. Lo que sucede es que dicha transformación no puede realizarse jamás de forma espontánea, sino que ha de ser provocada, es decir, producida por un agente exterior que, al realizarla, aumenta de entropía en una proporción superior a la disminución de dicha magnitud en la transformación considerada. En dicha transformación la entropía del sistema puede disminuir, pero la entropía total del universo crece, como exige el segundo principio de la termodinámica.

14. Explica termodinámicamente la expresión: «El universo tiende hacia el caos».

Según el segundo principio de la termodinámica, en toda transformación espontánea la entropía aumenta (el desorden del sistema). En el caso del universo todas las transformaciones naturales son espontáneas, y por tanto, la entropía, es decir, el desorden, tiende hacia un máximo.

15. Sabiendo que el proceso de explosión de la nitroglicerina sigue la siguiente ecuación (sin ajustar):

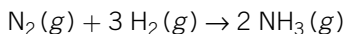


¿Tendrá alguna relación la potencia de la explosión con la variación de entropía de la reacción?

En la explosión de la nitroglicerina se produce un gran aumento de entropía al pasar de un mol de reactivo en estado líquido a cuatro moles de productos gaseosos. La rápida liberación de estos gases y del calor origina una onda expansiva de gran energía, responsable de la potencia destructora del explosivo.

16. Predice cómo será la variación de entropía para la reacción de formación del NH_3 y calcula luego su valor numérico a partir de los datos de la tabla.

En la síntesis de amoníaco se produce una reorganización de moléculas; de cuatro moléculas gaseosas se pasa a solo dos moléculas en estado gaseoso, originándose una disminución de entropía al disminuir el desorden molecular.



$$\Delta S_r^\circ = (n \text{ NH}_3 \cdot S^\circ \text{ NH}_3) - (n \text{ N}_2 \cdot S^\circ \text{ N}_2 + n \text{ H}_2 \cdot S^\circ \text{ H}_2)$$

$$\Delta S_r^\circ = (2 \text{ mol} \cdot 192,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) - (1 \text{ mol} \cdot 191,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + 3 \text{ mol} \cdot 130,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

Para la formación de dos moles de amoníaco:

$$\Delta S_r^\circ = -198,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Y para la formación de un mol de amoníaco:

$$\Delta S_r^\circ = -99,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

17. Utilizando los datos de la tabla de entropías molares de formación en condiciones estándar, calcula la variación de entropía para la reacción:



Tenemos:



$$\Delta S_r^\circ = (n \text{ CO}_2 \cdot S^\circ \text{ CO}_2 + n \text{ CaO} \cdot S^\circ \text{ CaO}) - (n \text{ CaCO}_3 \cdot S^\circ \text{ CaCO}_3)$$

$$\Delta S_r^\circ = (1 \text{ mol} \cdot 213,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + 1 \text{ mol} \cdot 39,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) - (1 \text{ mol} \cdot 92,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \rightarrow \Delta S_r^\circ = 160,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

18. Una reacción es espontánea a 800°C , pero es no espontánea a 25°C . Indica razonadamente qué signo (+ o -) tendrán ΔH y ΔS de dicha reacción.

(Castilla-La Mancha, 2007)

Cuando la temperatura es de 800°C (1073 K), la reacción es espontánea:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0 \rightarrow \Delta H - 1073 \text{ K} \cdot \Delta S < 0$$

Al disminuir la temperatura hasta 25°C (298 K), la reacción no es espontánea:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S > 0 \rightarrow \Delta H - 298 \text{ K} \cdot \Delta S > 0$$

Ambas igualdades solo se cumplen para valores positivos de la entalpía y de la entropía: $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$.

Es decir, cuando la reacción es endotérmica ($\Delta H > 0$) y la variación de entropía es positiva ($\Delta S > 0$). A temperaturas elevadas, como 800 °C, el producto $T \cdot \Delta S$ puede ser mayor que la entalpía (ΔH); en estas condiciones, la variación de energía libre es negativa, y el proceso, espontáneo. En las mismas condiciones, pero a bajas temperaturas, como a 25 °C, el producto $T \cdot \Delta S$ podría ser menor que la entalpía; de esta forma la variación de energía libre es positiva y el proceso no es espontáneo.

19. Para una reacción química $A(g) + B(g) \rightarrow AB(g)$.

a) Calcule el intervalo de temperatura en el que la reacción es espontánea si: $\Delta H = -70 \text{ kJ}$ y $\Delta S = -140 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

b) Calcule la temperatura a la que se alcanza el equilibrio si $\Delta H = 70 \text{ kJ}$ y $\Delta S = -140 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

c) ¿Qué significan en los apartados anteriores los signos de ΔH y ΔS ?

(R. Murcia, 2006)

- a) Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que la energía libre de Gibbs ($\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$) sea menor que cero ($\Delta G < 0$). Por tanto, también debe cumplirse que:
- $$\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$$

Al sustituir los datos conocidos de entalpía y entropía se obtiene la temperatura a la que el proceso se produce de forma espontánea:

$$-7 \cdot 10^4 \text{ J} - T \cdot (-140 \text{ J/K}) < 0 \rightarrow T < 500 \text{ K}$$

De donde se deduce que para valores de $T < 500 \text{ K}$ la energía libre es negativa y la reacción se produce de forma espontánea. Por encima de esa temperatura la reacción no sería espontánea. A la temperatura de 500 K el sistema se encuentra en equilibrio.

- b) Un proceso en que se produce una absorción de energía (reacción endotérmica: $\Delta H > 0$) y una disminución en la entropía (disminuye el desorden: $\Delta S < 0$) no se produce de forma espontánea a ninguna temperatura ($\Delta G > 0$) y, como conclusión, no se llega a alcanzar el equilibrio.
- c) En el primer apartado, el valor negativo de la variación de entalpía significa que la energía sale del sistema, se desprende energía y la reacción es de tipo exotérmico. El valor negativo de la variación de entropía significa que se produce un aumento en el orden del sistema. De manera que el factor entálpico favorece la espontaneidad, pero el factor entrópico se opone.

En el segundo apartado, el signo positivo de la variación de entalpía quiere decir que el proceso se produce con absorción de calor del entorno y es de tipo endotérmico. El valor negativo de la variación de entropía significa que no aumenta el desorden. En este caso, tanto la variación de entalpía como la de entropía se oponen a la espontaneidad del proceso.

20. Las reacciones químicas siempre son espontáneas si: (Elige la correcta).

- a) Son endotérmicas y presentan una variación de entropía negativa.
- b) Son endotérmicas y presentan una variación de entropía positiva.
- c) Son exotérmicas y presentan una variación de entropía positiva.
- d) Son exotérmicas y presentan una variación de entropía negativa.

(Cataluña, 2007)

- a) Falso. En dichas condiciones no es espontánea a ninguna temperatura; solo será espontánea la reacción química inversa.
- b) Falso. La reacción es espontánea solo a temperaturas altas en que se cumpla que:

$$|T \cdot \Delta S| > |\Delta H|; \text{ de esta forma } \Delta G < 0$$

- c) Verdadero. La reacción es espontánea a cualquier temperatura.
- d) Falso. La reacción solo es espontánea a temperaturas bajas en que se cumpla que:

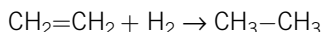
$$|T \cdot \Delta S| < |\Delta H|; \text{ de manera que } \Delta G < 0$$

21. Para la reacción: $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_3$

($\Delta H^\circ = -137 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^\circ = -121 \text{ J/mol K}$), comente su espontaneidad a $25,0^\circ\text{C}$, $859,2^\circ\text{C}$ y a $1000,0^\circ\text{C}$. Sugiera qué temperatura sería más adecuada para la obtención de etano.

(C. F. Navarra, 2007)

Reacción de hidrogenación del eteno:



Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que la energía libre ($\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$) sea menor que cero. Sustituyendo los datos, debe cumplirse que:

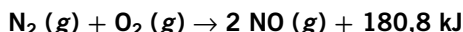
$$-137,00 \text{ J} - T \cdot (-121 \text{ J/K}) < 0$$

De dicha expresión se deduce que para valores de $T < 1132,2 \text{ K}$ ($859,2^\circ\text{C}$), la energía libre es negativa, y el proceso, espontáneo. Por encima de $859,2^\circ\text{C}$ la reacción no será espontánea.

Como conclusión: a la temperatura de 25°C la reacción es espontánea; a $859,2^\circ\text{C}$ el sistema se encuentra en equilibrio; y a 1000°C la reacción no se produce espontáneamente.

Desde el punto de vista termodinámico, para la obtención del etano la temperatura adecuada sería la de 25°C .

22. Determinar a qué temperatura es espontánea la reacción:



Datos: $S^\circ (\text{NO}) = 0,21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $S^\circ (\text{O}_2) = 0,20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $S^\circ (\text{N}_2) = 0,19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

(Extremadura, 2005)

La reacción tendrá lugar de forma espontánea cuando la energía libre de Gibbs sea menor que cero: $\Delta G^\circ < 0$, lo que significa que el proceso será espontáneo cuando $\Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ < 0$. Despejando la temperatura se obtienen los valores en que la reacción se producirá espontáneamente:

$$T > \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ}$$

Como el valor de la entalpía es conocido 180,8 kJ (proceso endotérmico), necesitamos calcular previamente la variación de la entropía de la reacción:

$$\begin{aligned} \text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) &\rightarrow 2 \text{NO}(\text{g}) + 180,8 \text{ kJ} \\ \Delta S_r^\circ &= (n \text{ NO} \cdot S^\circ \text{ NO}) - (n \text{ N}_2 \cdot S^\circ \text{ N}_2 + n \text{ O}_2 \cdot S^\circ \text{ O}_2) \rightarrow \\ &\rightarrow \Delta S_r^\circ = (2 \text{ mol} \cdot 210 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) - \\ &- (1 \text{ mol} \cdot 190 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + 1 \text{ mol} \cdot 200 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \rightarrow \\ &\rightarrow \Delta S_r^\circ = 30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Sustituyendo los valores de la entalpía y de la entropía de la reacción:

$$T > \frac{108\,800 \text{ J}}{30 \text{ J/K}} \rightarrow T > 3627 \text{ K}$$

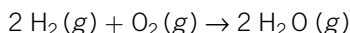
resulta que a temperaturas superiores a 3627 K el proceso sucede de forma espontánea.

23.

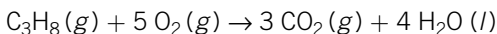
Escribe las reacciones de combustión de los siguientes combustibles: hidrógeno, propano y metano. Indica razonadamente cuál de ellos desprende mayor cantidad de calor por gramo quemado y cuál es el que menos contamina.

$\Delta H_{\text{comb}}: \text{H}_2(\text{g}) = -286 \text{ kJ/mol}$, $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) = -2220 \text{ kJ/mol}$,
 $\text{CH}_4(\text{g}) = -890 \text{ kJ/mol}$

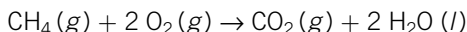
1) Combustión del hidrógeno:



2) Combustión del propano:



3) Combustión del metano:



Calor de combustión liberado por cada gramo de cada combustible quemado:

- $Q_1 = -286 \text{ kJ}/2 \text{ g} = -143 \text{ kJ/g}$ de hidrógeno.
- $Q_2 = -2220 \text{ kJ}/44 \text{ g} = -50,5 \text{ kJ/g}$ de propano.
- $Q_3 = -890 \text{ kJ}/16 \text{ g} = -55,6 \text{ kJ/g}$ de metano.

Es decir, el que más calor proporciona por gramo es el hidrógeno, siendo a la vez el que menos contamina, porque no libera dióxido de carbono a la atmósfera, gas responsable del efecto invernadero.

24. Las entalpías de combustión del propano y el butano, a 25 °C y 1 atm, son -2220 kJ/mol y -2658 kJ/mol , respectivamente.

a) Calcula la diferencia de calor desprendido al quemar 10 gramos de cada uno de estos gases.

b) Calcula la diferencia de calor desprendido al quemar 10 litros de cada uno de estos gases, medidos a 25 °C y 1 atm.

(Aragón, 2008)

a) Calor de combustión al quemar 10 g de propano y 10 g de butano:

- Para el C_3H_8 :

$$Q_1 = \frac{2220 \text{ kJ}}{44 \text{ g}} \cdot 10 \text{ g} = 504,5 \text{ kJ}$$

- Para el C_4H_{10} :

$$Q_2 = \frac{2658 \text{ kJ}}{58 \text{ g}} \cdot 10 \text{ g} = 458,3 \text{ kJ/g}$$

- Por tanto:

$$\Delta Q = Q_1 - Q_2 = 504,5 \text{ kJ} - 458,3 \text{ kJ} = 46,2 \text{ kJ}$$

El propano libera más cantidad de calor, siendo la diferencia de energía calorífica de 46,2 kJ.

b) A partir de la ecuación general de los gases ideales se obtienen los moles de gas contenidos en los 10 litros a 25 °C y 1 atm:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow$$

$$\rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 10 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 0,41 \text{ mol}$$

Calor de combustión para 0,41 mol de combustible.

- Para el C_3H_8 :

$$Q_1 = 2220 \text{ kJ/mol} \cdot 0,41 \text{ mol} = 910,2 \text{ kJ}$$

- Para el C_4H_{10} :

$$Q_2 = 2658 \text{ kJ/mol} \cdot 0,41 \text{ mol} = 1089,8 \text{ kJ}$$

- Por tanto:

$$\Delta Q = Q_2 - Q_1 = 1089,8 \text{ kJ} - 910,2 \text{ kJ} = 179,6 \text{ kJ}$$

El butano libera más cantidad de calor. La diferencia de calor entre ambos es de 179,6 kJ.

25. Indica razonadamente si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

a) Un sistema aislado es aquel que no puede intercambiar materia con el entorno, pero sí energía.

b) La densidad es una propiedad intensiva de un sistema.

c) El trabajo es una función de estado.

d) En determinadas condiciones, el calor es una función de estado.

- a) Falso. El sistema aislado no intercambia ni materia ni energía.
- b) Verdadero. La densidad no depende de la masa del sistema.
- c) Falso. El trabajo depende del camino seguido en una transformación.
- d) Verdadero. Por ejemplo, el calor a presión constante (entalpía de reacción).

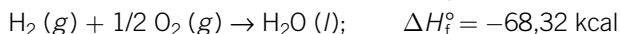
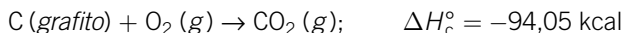
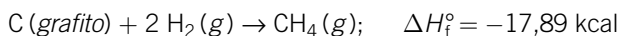
26. A partir de los siguientes datos termoquímicos: calor de formación del metano (g) partiendo del carbono (grafito), $-17,89$; calor de combustión del carbono (grafito), $-94,05$; calor de formación del agua (l), $-68,32$, todos ellos expresados en kcal/mol y a 298 K. Calcule:

a) El calor de combustión del metano.

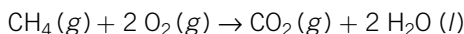
b) Cuántos gramos de metano harían falta para calentar 30 litros de agua de densidad 1 g/cm^3 desde la temperatura de 15°C hasta 80°C . Para ello considere que la caloría es el calor necesario para elevar un grado a un gramo de agua en el intervalo del problema.

(Castilla y León, 2005)

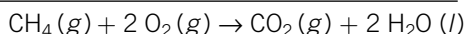
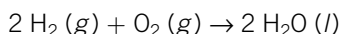
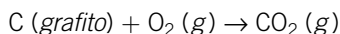
Reacciones químicas y datos termodinámicos:



La reacción de combustión del metano:



se puede obtener a partir de la inversa de la primera ecuación, de la segunda ecuación y de la tercera ecuación multiplicada por dos. Sumando algebraicamente estas reacciones y simplificando se obtiene la ecuación buscada y el calor que acompaña al proceso:



Por tanto:

$$\Delta H_f = -\Delta H_1 + \Delta H_2 + 2 \cdot \Delta H_3 = \\ = 17,89 \text{ kcal} - 94,05 \text{ kcal} + 2 \cdot (-68,32 \text{ kcal}) = -212,8 \text{ kcal/mol}$$

A partir de la equivalencia $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$ se obtiene el resultado en kJ:

$$Q = -212,8 \text{ kcal} \cdot \frac{4,18 \text{ kJ}}{1 \text{ kcal}} = -889,5 \text{ kJ}$$

Como un litro de agua equivale a un kilogramo, la masa contenida en 30 L es de 30 kg.

Conocido el calor específico del agua se puede calcular la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura 65 °C:

$$Q = m \cdot c_e \cdot \Delta T = 3 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot 4,18 \text{ J/(g} \cdot \text{K)} \cdot 65 \text{ K} = 8151 \text{ kJ}$$

De esta forma se obtienen los moles y los gramos de metano necesarios:

$$Q = n \cdot \Delta H_c^\circ \rightarrow n = \frac{8151 \text{ kJ}}{889,5 \text{ kJ/mol}} = 9,2 \text{ mol CH}_4$$

$$9,2 \text{ mol CH}_4 \cdot \frac{16 \text{ g CH}_4}{1 \text{ mol CH}_4} = 146,6 \text{ g CH}_4$$

27. En termodinámica (selecciona la respuesta válida).

- a) El calor absorbido por el sistema siempre es negativo.
- b) El trabajo de expansión de un gas siempre es negativo.
- c) La variación de entalpía coincide con el calor intercambiado a volumen constante.
- d) La variación de energía interna coincide con el calor intercambiado a presión constante.

(Cataluña, 2007)

- a) Falso. El calor absorbido se considera positivo.
- b) Verdadero. $W = -P \cdot \Delta V$; en una expansión, $\Delta V > 0$. Por tanto, el trabajo es negativo.
- c) Falso. La variación de entalpía coincide con el calor intercambiado a presión constante.
- d) Falso. La variación de energía interna es igual al calor intercambiado a volumen constante.

28. Razona la veracidad o falsedad de las afirmaciones:

- a) Para las transformaciones en que intervienen gases, siempre se cumple que $\Delta H > \Delta U$.
- b) En una transformación adiabática se cumple que $\Delta U = -W$.
- c) En un proceso endotérmico se cumple que $\Delta H > 0$.
- d) En un proceso en que el estado final es el mismo que el inicial se cumple que $\Delta H = 0$.
 - a) Falso. La variación de la entalpía puede ser mayor, menor o igual a la variación de energía interna, ya que $\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$.
 - b) Falso. En un proceso adiabático se cumple que $Q = 0$ y, por tanto, $\Delta U = W$.
 - c) Verdadero. En los procesos endotérmicos la variación de entalpía es mayor que cero.
 - d) Verdadero. La entalpía es una función de estado y solo depende del estado final e inicial. En un proceso cíclico ambos estados son iguales; por tanto, $\Delta H = 0$.

29. Calcular la variación de energía interna para la reacción de combustión del benceno, C_6H_6 (l), si el proceso se realiza a la presión de 1 atm y 25 °C de temperatura.

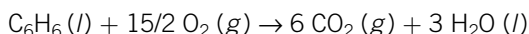
Datos: ΔH_f° (kJ/mol): dióxido de carbono: -393 ; ΔH_f° agua (l): -286 ; ΔH_f° benceno: 49 .

(Extremadura, 2006)

Para obtener la variación de energía interna debemos calcular antes la variación de entalpía:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T \rightarrow \Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot R \cdot T$$

Ecuación de combustión del benceno:



A partir de las entalpías de formación de productos y reactivos se calcula la variación de entalpía del proceso:

$$\Delta H^\circ = (\sum n^\circ \text{ moles} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos}) - (\sum n^\circ \text{ moles} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos})$$

Sustituyendo las entalpías de formación en la ecuación, y recordando que la entalpía de formación para el oxígeno es cero, se obtiene que:

$$\Delta H^\circ = [6 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{CO}_2(g) + 3 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(l)] - [1 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{C}_6\text{H}_6(l)] \rightarrow \Delta H^\circ = -3265 \text{ kJ}$$

La variación de la energía interna se obtiene sustituyendo el resultado obtenido y los valores:

$$R = 8,31 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}; T = 298 \text{ K}; \Delta n = (6 - 7,5) \text{ mol} = -1,5 \text{ mol}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot R \cdot T = -3 \text{ 265 000 J} - [-1,5 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} \cdot 298 \text{ K}] \rightarrow \Delta U = -3261,3 \text{ kJ}$$

30. a) Enunciar la ley de Hess. ¿Qué aplicación tiene esta ley?
b) Decir que una reacción A es más exotérmica que otra B, ¿significa que las entalpías de formación de los productos finales son en el caso A más negativas que en el B? Razonar la respuesta.

(Extremadura, 2006)

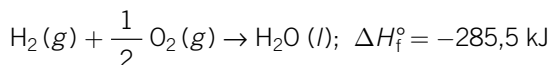
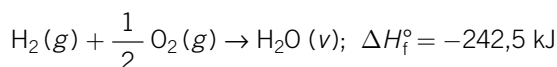
- a) La ley de Hess afirma que la variación de calor de una reacción química depende únicamente de los estados inicial y final del sistema, siendo independiente de los estados intermedios por los que ha transcurrido. Esta ley permite tratar las ecuaciones termoquímicas como ecuaciones algebraicas, siendo un procedimiento útil para calcular los calores de reacción cuando una reacción no se puede realizar directamente en condiciones experimentales sencillas.
- b) No necesariamente. La entalpía de reacción se obtiene a partir de la diferencia entre las entalpías de formación de los productos y las de los reactivos, multiplicadas por el número de moles que indica la estequiometría de la reacción ajustada,

ya que depende de la cantidad de materia. Por tanto, no solo depende de las entalpías de formación de los productos, sino que también deben tenerse en cuenta las entalpías de formación de los reactivos y el número de moles de cada sustancia que interviene en la reacción.

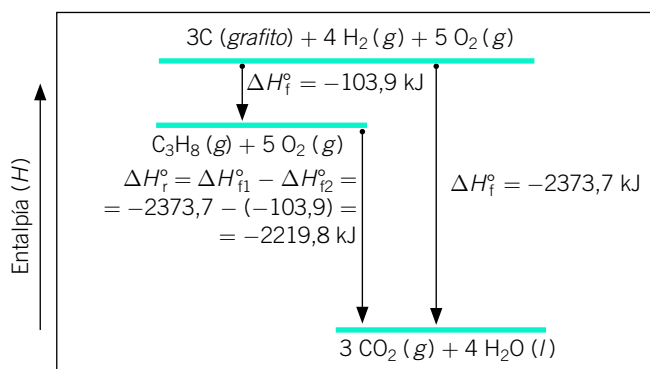
31. Tenemos dos datos de la entalpía estándar de formación del agua a una temperatura dada: A) $= -285,5 \text{ kJ/mol}$. B) $= -242,5 \text{ kJ/mol}$. Razonadamente, ¿qué valor asignaría a la entalpía de formación del agua en estado vapor y cuál a la entalpía del agua en estado líquido?

(Cantabria, 2006)

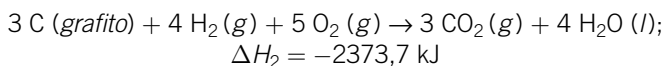
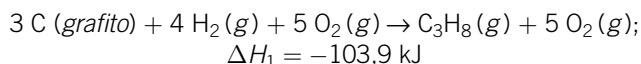
En el proceso de formación de la molécula de agua se produce una cierta cantidad de energía. Una parte de esta energía permanece en las moléculas de agua, en forma de agitación molecular. En estado de vapor, el grado de agitación de las moléculas es máximo; en estado líquido, tiene un valor intermedio; y en estado sólido, un valor mínimo. Consecuentemente, la energía que se libera por la reacción en forma de calor será menor cuando se forma agua en estado de vapor que cuando se forma agua líquida.



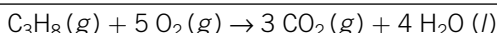
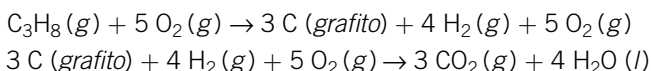
32. Deduce la entalpía de combustión del propano.



Reacciones químicas representadas en el diagrama de entalpía:

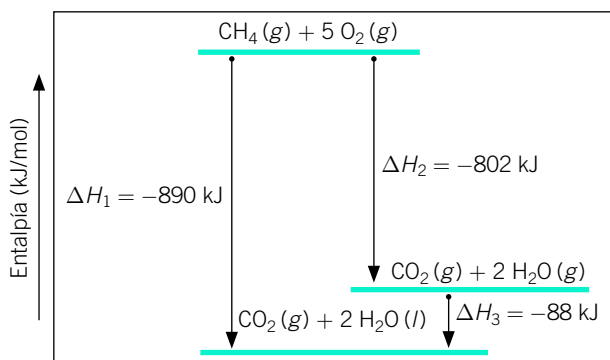


Aplicando la ley de Hess se obtiene la reacción de combustión del propano. Para ello se cambia de sentido a la primera reacción y la sumamos a la segunda:

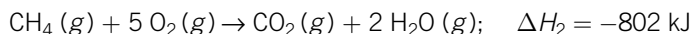
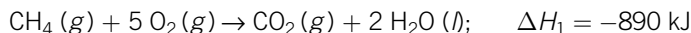


$$\Delta H_r = \Delta H_2 - (-\Delta H_1) = -2373,7 \text{ kJ} - (-103,9 \text{ kJ}) = -2219,8 \text{ kJ}$$

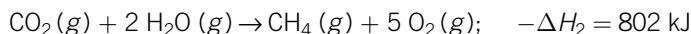
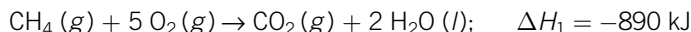
33. Escribe las ecuaciones termoquímicas representadas en la figura y deduce la variación de entalpía para la transformación: $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.



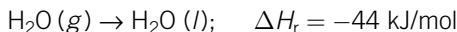
Reacciones químicas del diagrama entálpico:



La reacción de condensación se obtiene sumando la primera ecuación a la inversa de la segunda:



Como el valor de la entalpía de la reacción va referido a dos moles de vapor de agua, dividiendo dicho valor entre dos se obtiene la variación de entalpía de la reacción:



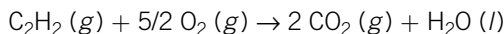
34. La combustión del acetileno, $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$, produce dióxido de carbono y agua:
- Escribe la ecuación química correspondiente al proceso.
 - Calcula el calor molar de combustión del acetileno y el calor producido al quemar 1,00 kg de acetileno.

Datos: ΔH_f° (kJ/mol): dióxido de carbono: $-393,5$;

ΔH_f° del agua (g): $-241,8$; ΔH_f° del acetileno: $223,75$.

(Galicia, 2006)

Ecuación química de la combustión del acetileno:



- a) El calor molar de combustión a presión constante se denomina entalpía molar de combustión, y se obtiene a partir de las entalpías de reactivos y productos:

$$\Delta H^\circ = (\sum n.^\circ \text{ moles} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos}) - (\sum n.^\circ \text{ moles} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos})$$

$$\Delta H^\circ = [2 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{CO}_2(g) + 1 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(l)] - [1 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{C}_2\text{H}_2(g)]$$

Sustituyendo las entalpías de formación de las sustancias que intervienen se obtiene:

$$\Delta H^\circ = -1252,6 \text{ kJ/mol}$$

El signo negativo indica que la reacción se produce con desprendimiento de energía en forma de calor (exotérmica), al igual que en toda combustión.

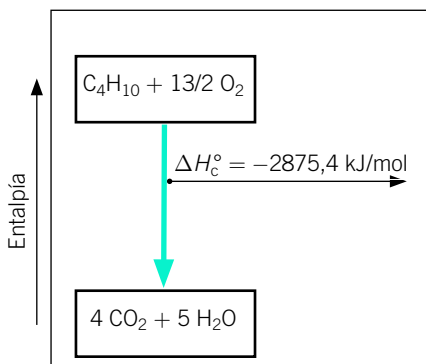
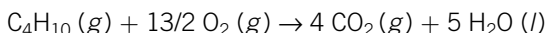
- b) Como la masa molecular del acetileno es de 26 g/mol, el calor que se desprende al quemar 1 kg de acetileno se obtiene de las siguientes relaciones:

$$Q = -1252,6 \text{ kJ/mol} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{26 \text{ g}} \cdot \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = -48 177 \text{ kJ/kg}$$

35. Escribe ajustada la reacción de combustión del butano y dibuja el diagrama entálpico. Calcula el calor desprendido en la combustión de una bombona que contiene 3 kg de butano.

Datos: ΔH_f° (kJ/mol): $\text{CO}_2(g) = 393,5$; $\text{H}_2\text{O}(l) = -285,5$; $\text{C}_4\text{H}_{10}(g) = -126,1$.

Ecuación de combustión del butano:



$$\begin{aligned} \Delta H_c^\circ &= (5 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O} + 4 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{CO}_2) - (\Delta H_f^\circ \text{C}_4\text{H}_{10}) = \\ &= (-285,5 \text{ kJ/mol} \cdot 5 \text{ mol} - 393,5 \text{ kJ/mol} \cdot 4 \text{ mol}) - \\ &\quad - (-126,1 \text{ kJ/mol} \cdot 1 \text{ mol}) \rightarrow \Delta H_c^\circ = -2875,4 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

En 3 kg de butano se encuentran 51,7 mol de butano:

$$\frac{3000 \text{ g C}_4\text{H}_{10}}{58 \text{ g/mol}} = 51,7 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}$$

Por tanto, en la combustión de dichos moles se desprenderán:

$$Q = 51,7 \text{ mol C}_4\text{H}_{10} \cdot (-2875,4 \text{ kJ/mol}) = -148\,727,6 \text{ kJ}$$

- 36. Calcular el incremento de entalpía en condiciones estándar en la reacción de formación del metano (gas) a partir de los siguientes datos:**

ΔH_f° dióxido de carbono = $-393,5 \text{ kJ/mol}$,

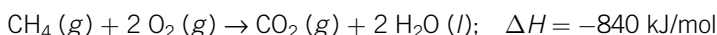
ΔH_f° agua (l) = $-285,5 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{comb}}^\circ$ metano = -840 kJ/mol .

Escriba todas las reacciones para las que se aportan datos.

En todos los casos considérese el agua en estado líquido.

(Cantabria, 2007)

Ecuación de combustión del metano:



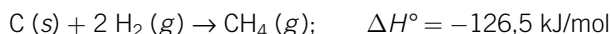
Conocida la entalpía de combustión del metano se puede calcular su entalpía de formación a partir de la ecuación:

$$\Delta H^\circ = (\sum n_i^\circ \text{ moles} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos}) - (\sum n_i^\circ \text{ moles} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos})$$

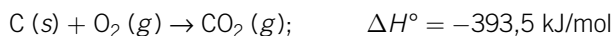
Sustituyendo los datos de las entalpías de formación conocidas y despejando la entalpía de formación del metano, se tiene:

$$\begin{aligned} -840 \text{ kJ} &= [1 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{CO}_2 (g) + 2 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O} (l)] - \\ &- [1 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{CH}_4 (g)] \rightarrow \Delta H_f^\circ \text{CH}_4 (g) = -126,5 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

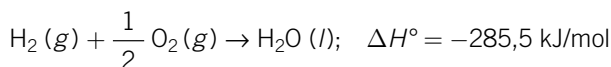
Ecuación termoquímica de formación del metano:



Ecuación de formación del dióxido de carbono:



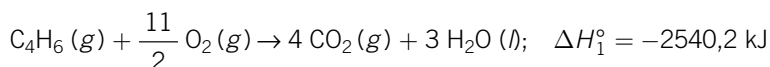
Ecuación de formación del agua:



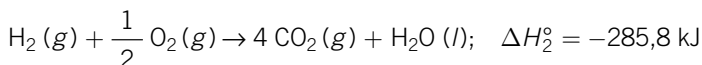
- 37. Los calores de combustión del 1,3-butadieno, butano e hidrógeno son $-2540,2$; $-2877,6$ y $-285,8 \text{ kJ/mol}$, respectivamente. Utilice estos datos para calcular el calor de hidrogenación del 1,3-butadieno.**

(La Rioja, 2005)

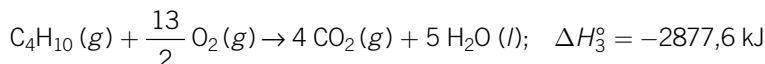
Ecuación de combustión del butadieno:



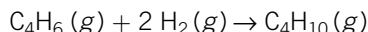
Ecuación de combustión del hidrógeno:



Ecuación de combustión del butano:



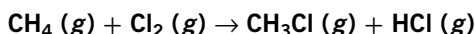
El calor a presión constante o entalpía de la reacción de hidrogenación del butadieno:



se puede calcular a partir de la ley de Hess, sumando la primera ecuación a la segunda multiplicada por dos y a la inversa de la tercera ecuación.

$$\begin{aligned} \Delta H_r &= \Delta H_1 + 2 \cdot \Delta H_2 - \Delta H_3 \rightarrow \\ \rightarrow \Delta H_r &= -2540,2 \text{ kJ} + 2 \cdot (-285,8 \text{ kJ}) - (-2877,6 \text{ kJ}) = -234,2 \text{ kJ} \end{aligned}$$

38. Dada la reacción:



Calcule la entalpía de reacción estándar utilizando:

a) Las entalpías de enlace.

b) Las entalpías de formación estándar (tablas).

Datos: entalpías de enlace en kJ/mol: (C—H) = 414; (Cl—Cl) = 243; (C—Cl) = 339; (H—Cl) = 432.

(Andalucía, 2007)

- a) Teniendo en cuenta que para la ruptura de enlaces hay que suministrar energía, mientras que al formarse nuevos enlaces se desprende energía, se deduce que la entalpía de la reacción se puede calcular a partir de las energías de enlace:

$$\Delta H^\circ = \Sigma (\text{Enlaces rotos}) - \Sigma (\text{Enlaces formados})$$

A partir de la ecuación ajustada se observan las siguientes roturas de enlaces en las moléculas de los reactivos y formación de nuevos enlaces en las moléculas de los productos:

- Enlaces que se rompen de los reactivos: 1 enlace C—H y un enlace Cl—Cl.
- Enlaces que se forman de los productos: 1 enlace C—Cl y un enlace H—Cl.

Sustituyendo el valor de la energía correspondiente a los enlaces indicados, resulta:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [E(\text{C—H}) + E(\text{Cl—Cl})] - [E(\text{C—Cl}) + E(\text{H—Cl})] \rightarrow \\ \rightarrow \Delta H^\circ &= (414 \text{ kJ} + 243 \text{ kJ}) - (339 \text{ kJ} + 432 \text{ kJ}) = -114 \text{ kJ} \end{aligned}$$

El signo negativo indica que por cada mol de metano que reacciona se desprenden 114 kJ de energía.

- b) Para calcular la entalpía de la reacción a partir de las entalpías de formación partimos de la expresión:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Sigma (n \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos}) - \Sigma (n \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos}) \rightarrow \\ &\rightarrow \Delta H^\circ = [\Delta H_f^\circ \text{HCl} (g) + \Delta H_f^\circ \text{CH}_3\text{Cl} (g)] - \\ &\quad - [\Delta H_f^\circ \text{CH}_4 (g) + \Delta H_f^\circ \text{Cl}_2 (g)]\end{aligned}$$

El valor de la entalpía de la reacción se obtiene sustituyendo las entalpías de formación estándar tomadas de las tablas y teniendo en cuenta que la entalpía de los elementos químicos en su forma más estable y en condiciones estándar se considera cero, como es el caso del $\text{Cl}_2 (g)$:

$$\Delta H^\circ = [-92,3 \text{ kJ} + (-82 \text{ kJ})] - [-74,9 \text{ kJ} + 0] = -99,4 \text{ kJ}$$

Observa que el resultado obtenido por ambos métodos no es el mismo. Esto es debido a que el cálculo a partir de las energías de enlace es aproximado, ya que hay que tener en cuenta que los datos que se indican en las tablas son de valores medios de energías de enlace.

39.

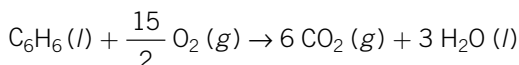
Los valores de las entalpías estándar de combustión del C (s) y del benceno (l) son, respectivamente, $-393,7 \text{ kJ/mol}$ y -3267 kJ/mol , y el valor de la entalpía estándar de formación para el agua líquida es $-285,9 \text{ kJ/mol}$.

a) Calcula la entalpía de formación del benceno (l).

b) ¿Cuántos kJ se desprenderán o absorberán en la combustión de 0,5 kg de benceno?

(Islas Baleares, 2005)

- a) Ecuación de combustión del benceno:



Conocida la entalpía estándar de combustión del benceno, se puede calcular su entalpía de formación a partir de la ecuación:

$$\Delta H_c^\circ = (\Sigma n.^\circ \text{ moles} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos}) - (\Sigma n.^\circ \text{ moles} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos})$$

Sustituyendo el valor de la entalpía de combustión y las entalpías de formación en la ecuación, y teniendo en cuenta que la entalpía de formación para el oxígeno es cero y que la entalpía de formación del dióxido de carbono tiene el mismo valor que su entalpía de combustión, se obtiene el resultado de la entalpía de combustión para el benceno.

$$\begin{aligned}-3267 \text{ kJ} &= [6 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{CO}_2 (g) + 3 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O} (l)] - \\ &- [1 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{C}_6\text{H}_6 (l)] \rightarrow \Delta H_f^\circ \text{C}_6\text{H}_6 (l) = 47,1 \text{ kJ}\end{aligned}$$

El signo positivo indica que la formación del benceno es un proceso endotérmico, que tiene lugar con absorción de energía térmica.

- b) El calor que se desprende en la combustión de un mol de benceno es de -3267 kJ . Teniendo en cuenta que la masa molecular del benceno es de 78 g/mol , se obtiene que la energía desprendida en la combustión de 500 g de benceno es de $20\,942 \text{ kJ}$.

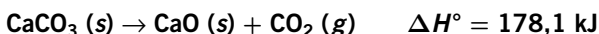
$$Q = -3267 \text{ kJ/mol} \cdot \frac{1 \text{ mol benceno}}{78 \text{ g benceno}} \cdot 500 \text{ g} = -20\,942 \text{ kJ}$$

40. Las entalpías de formación estándar del CO_2 , H_2O y C_3H_8 son, respectivamente, $-393,5 \text{ kJ/mol}$; $-285,8 \text{ kJ/mol}$ y $-103,852 \text{ kJ/mol}$.

a) Escriba la reacción de combustión del propano.

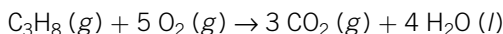
b) Calcule la entalpía estándar de combustión del propano.

c) Determine la masa de gas necesaria para obtener 1000 kg de óxido de calcio por descomposición térmica del carbonato de calcio, si:



(R. Murcia, 2006)

- a) Ecuación de combustión del propano:



- b) La entalpía de combustión del propano se calcula a partir de los datos de las entalpías de formación de las sustancias que intervienen en la reacción en condiciones estándar, teniendo en cuenta que la entalpía de formación del gas oxígeno es cero:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= (\sum n.^\circ \text{ moles} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos}) - \\ &- (\sum n.^\circ \text{ moles} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos}) \rightarrow \Delta H^\circ = [3 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ CO}_2 (\text{g}) + \\ &+ 4 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ H}_2\text{O} (\text{l})] - [1 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ C}_3\text{H}_8 (\text{g})] \end{aligned}$$

Sustituyendo las entalpías de formación en la ecuación resulta:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [3 \text{ mol} \cdot (-393,5 \text{ kJ/mol}) + 4 \text{ mol} \cdot (-285,8 \text{ kJ/mol})] - \\ &- [1 \text{ mol} \cdot (-103,852 \text{ kJ/mol})] \rightarrow \Delta H^\circ = -2111,9 \text{ kJ} \end{aligned}$$

El valor negativo de la entalpía indica que es un proceso exotérmico que tiene lugar con desprendimiento de energía en forma de calor.

- c) En la descomposición de 1 mol de carbonato de calcio se absorben $178,1 \text{ kJ}$. Teniendo en cuenta que su masa molecular es de 100 g/mol , se obtiene que por cada gramo de carbonato de calcio se necesita un calor de $1,781 \text{ kJ}$, de manera que en la de 10^6 g de carbonato se necesita aportar una energía de $1,781 \cdot 10^6 \text{ kJ}$.

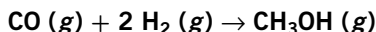
Como en la combustión de un mol de propano se desprenden $2111,9 \text{ kJ}$, para obtener $1,781 \cdot 10^6 \text{ kJ}$ harán falta $843,3 \text{ mol}$:

$$\begin{aligned} 1,781 \cdot 10^6 \text{ kJ} &= n.^\circ \text{ moles} \cdot 2111,9 \text{ kJ/mol} \rightarrow \\ &\rightarrow n.^\circ \text{ moles de propano} = 843,3 \text{ mol} \end{aligned}$$

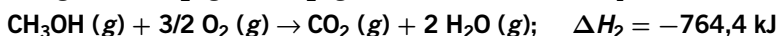
Moles que expresados en masa equivalen a:

$$843,3 \text{ mol propano} \cdot \frac{44 \text{ g propano}}{1 \text{ mol propano}} = 37\,106 \text{ g} = 37,106 \text{ kg de propano}$$

41. El metanol se obtiene industrialmente a partir de monóxido de carbono e hidrógeno de acuerdo con la reacción:



Teniendo en cuenta las siguientes ecuaciones termoquímicas:



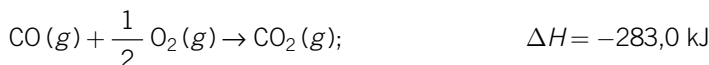
Calcular:

- El cambio de entalpía para la reacción de síntesis industrial de metanol, indicando si la reacción es exotérmica o endotérmica.
- Calcula la energía calorífica implicada en la síntesis de 1 kg de metanol, indicando si es calor absorbido o desprendido en la reacción.

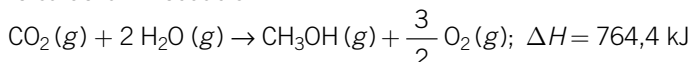
(P. Asturias, 2007)

- Aplicando la ley de Hess podemos obtener la síntesis del metanol por combinación lineal de las ecuaciones que aparecen en los datos. Para ello se multiplica la tercera ecuación por dos, se cambia de sentido la segunda ecuación y se suma el resultado así obtenido con la primera ecuación.

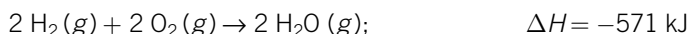
1.ª ecuación:



Inversa de la 2.ª ecuación:



3.ª ecuación multiplicada por dos:



Suma de las ecuaciones: $\text{CO (g)} + 2 \text{H}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH (g)}$

Por tanto:

$$\Delta H = -283,0 \text{ kJ} + 764,4 \text{ kJ} - 571 \text{ kJ} = -89,6 \text{ kJ}$$

El signo del resultado indica que es un proceso exotérmico en el que se desprende energía térmica.

- En la síntesis de un mol de metanol se desprenden 89,6 kJ. Como la masa molecular del etanol es de 32 g, se tiene que por cada gramo de etanol se liberan 2,8 kJ.

$$89,6 \text{ kJ/mol} \cdot \frac{1 \text{ mol metanol}}{32 \text{ g metanol}} = 2,8 \text{ kJ/g}$$

Y en la formación de 1000 g se desprenderá una energía calorífica de 2800 kJ:

$$Q = -2,8 \text{ kJ/g} \cdot 1000 \text{ g} = -2800 \text{ kJ}$$

42. El octano, $\text{C}_8\text{H}_{18} (l)$, es un hidrocarburo líquido de densidad $0,79 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ y el componente mayoritario de la gasolina.

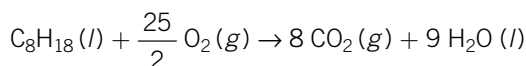
Teniendo en cuenta las entalpías de formación estándar que se dan al final del enunciado, calcule:

- La entalpía molar de combustión del octano (c.s.).
- Si 1 L de octano cuesta 0,87 euros, ¿cuál será el coste de combustible necesario para producir 10^6 J de energía en forma de calor?
- ¿Cuál será el volumen de octano que debe quemarse para fundir 1 kg de hielo si la entalpía de fusión del hielo es $6,01 \text{ kJ mol}^{-1}$?

Datos: $\Delta H_f^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$: $\text{C}_8\text{H}_{18} (l) = -249,9$; $\text{CO}_2 (g) = -395,5$; $\text{H}_2\text{O} (l) = -285,8$.

(C. Valenciana, 2007)

- a) Reacción de combustión del octano:



$$\Delta H = (8 \text{ mol} \cdot [-393,5 \text{ kJ/mol}] + 9 \text{ mol} \cdot [-285,8 \text{ kJ/mol}]) - [1 \text{ mol} \cdot (-249,9 \text{ kJ/mol})] \rightarrow \Delta H = -5470,3 \text{ kJ/mol}$$

- b) Moles de octano necesarios para originar 10^6 J de energía calorífica:

$$n = 10^6 \cancel{\text{ J}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}}{5470300 \cancel{\text{ J}}} = 0,183 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}$$

Masa de octano:

$$m = 0,183 \cancel{\text{ mol octano}} \cdot \frac{114 \text{ g C}_8\text{H}_{18}}{1 \cancel{\text{ mol C}_8\text{H}_{18}}} = 20,86 \text{ g C}_8\text{H}_{18}$$

Volumen de octano:

$$V = 20,86 \cancel{\text{ g octano}} \cdot \frac{1 \text{ L C}_8\text{H}_{18}}{790 \cancel{\text{ g C}_8\text{H}_{18}}} = 0,026 \text{ L C}_8\text{H}_{18}$$

Coste en euros del octano:

$$0,026 \cancel{\text{ L octano}} \cdot \frac{0,87 \text{ €}}{1 \cancel{\text{ L C}_8\text{H}_{18}}} = 0,02 \text{ euros}$$

- c) Moles de agua contenidos en 1 kg de hielo:

$$n = 1000 \cancel{\text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \cancel{\text{ g H}_2\text{O}}} = 55,6 \text{ mol H}_2\text{O}$$

Energía calorífica necesaria para fundir 1 kg de hielo:

$$Q = n \cdot L_f = 55,6 \cancel{\text{ mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{6,01 \text{ kJ}}{1 \cancel{\text{ mol H}_2\text{O}}} = 334,2 \text{ kJ}$$

Moles de octano que se necesitan para fundir todo el hielo:

$$n = 334,2 \cancel{\text{ kJ}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{5470,3 \cancel{\text{ kJ}}} = 0,061 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}$$

Masa de octano necesaria para fundir el hielo:

$$m = 0,061 \cancel{\text{ mol C}_8\text{H}_{18}} \cdot \frac{114 \text{ g C}_8\text{H}_{18}}{1 \cancel{\text{ mol C}_8\text{H}_{18}}} = 6,96 \text{ g C}_8\text{H}_{18}$$

Volumen de octano necesario para fundir 1 kg de hielo:

$$\begin{aligned} V &= 6,96 \cancel{\text{ g C}_8\text{H}_{18}} \cdot \frac{1000 \text{ mL C}_8\text{H}_{18}}{790 \cancel{\text{ g C}_8\text{H}_{18}}} = 8,8 \text{ mL C}_8\text{H}_{18} = \\ &= 8,8 \cdot 10^{-3} \text{ L C}_8\text{H}_{18} \end{aligned}$$

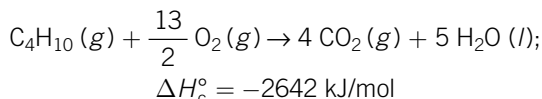
- 43. La entalpía de combustión del butano es de $\Delta H_c^\circ = -2642 \text{ kJ/mol}$. Si todo el proceso tiene lugar en fase gaseosa.**

a) Calcula la energía media del enlace O—H.

b) Determina el número de bombonas de butano (6 kg butano/bombona) que hacen falta para calentar una piscina de 50 m^3 de 14°C a 27°C .

(C. Madrid, 2003)

a) Ecuación de combustión del butano:



$$\begin{aligned} \Delta H_c^\circ &= \Sigma (\text{energía de enlaces rotos}) - \\ &\quad - \Sigma (\text{energía de enlaces formados}) \rightarrow \\ &\rightarrow -2642 \text{ kJ} = [3 \cdot E(\text{C—C}) + 10 \cdot E(\text{H—H}) + \\ &\quad + \frac{13}{2} \cdot E(\text{O=O})] - [8 \cdot E(\text{C=O}) + 10 \cdot E(\text{O—H})] \end{aligned}$$

de donde, sustituyendo los datos y despejando, se obtiene la energía media del enlace oxígeno-hidrógeno:

$$E(\text{O—H}) = 513 \text{ kJ/mol}$$

- b) Una piscina de 50 m^3 de agua contiene 50 000 litros de agua. Suponiendo que la densidad de dicha agua sea de 1000 kg/m^3 , la masa de agua que contiene es de 50 000 kg, o lo que es lo mismo, $5 \cdot 10^7 \text{ g}$ de agua.

A continuación se calcula la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura 13°C ($27^\circ\text{C} - 14^\circ\text{C} = 13^\circ\text{C}$):

$$Q = m \cdot c_e \cdot \Delta T = 5 \cdot 10^7 \text{ g} \cdot 4,18 \text{ J/(g} \cdot \text{K)} \cdot 13 \text{ K} = 2,72 \cdot 10^6 \text{ kJ}$$

Y el número de moles de butano que se necesitan es:

$$Q = n \cdot \Delta H_c^\circ \rightarrow n = \frac{2,72 \cdot 10^6 \text{ kJ}}{2642 \text{ kJ/mol}} = 1028,4 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}$$

Por último, se calcula el número de bombonas que contienen los moles de butano calculados:

$$\begin{aligned} 1028,4 \cancel{\text{ mol C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{5,8 \cdot 10^{-2} \cancel{\text{ kg C}_4\text{H}_{10}}}{1 \cancel{\text{ mol C}_4\text{H}_{10}}} \cdot \frac{1 \text{ bombona}}{6 \cancel{\text{ kg}}} = \\ = 10 \text{ bombonas} \end{aligned}$$

44. Justifique la veracidad o falsedad de las afirmaciones siguientes:

- a) Toda reacción exotérmica es espontánea.
- b) En toda reacción química espontánea la variación de entropía es positiva.
- c) En el cambio de estado $\text{H}_2\text{O} (l) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (g)$ se produce un aumento de entropía.

(Andalucía, 2006)

- a) Falso. No es suficiente que una reacción sea exotérmica para que sea espontánea, ya que además intervienen la entropía y la temperatura a la que tiene lugar el proceso. Una reacción exotérmica ($\Delta H < 0$) acompañada de una disminución del valor de la entropía ($\Delta S < 0$) y a temperatura suficientemente baja puede ser no espontánea.
- b) Falso. En una reacción en que la entropía aumente ($\Delta S > 0$) y se desprenda calor ($\Delta H < 0$) se cumple a cualquier temperatura que la reacción es espontánea. Pero si la reacción absorbe calor ($\Delta H > 0$), aunque se produzca un aumento de entropía, a temperaturas bajas el producto $T \cdot \Delta S$ podría ser menor que ΔH ; en este caso, $T \cdot \Delta S < \Delta H$, y la reacción sería no espontánea.
- c) Verdadero. Al aumentar el desorden molecular; por ejemplo, en el cambio del estado líquido al estado gaseoso, se produce un aumento en la entropía.

45. Razona cuál de los datos que se indican de la entropía corresponde al bromo en estado líquido y cuál al bromo gaseoso:

A) $S^\circ = 152 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, B) $S^\circ = 245 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

Las fuerzas intermoleculares en el bromo líquido son más fuertes que en el bromo gaseoso, y como consecuencia, el desorden y el valor de la entropía es mayor en el bromo gaseoso.

$$S^\circ \text{Br}_2(l) = 152 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}); S^\circ \text{Br}_2(g) = 245 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

46. Dada la reacción: $2 \text{Ag}_2\text{O} (s) \rightarrow 4 \text{Ag} (s) + \text{O}_2 (g)$.

- a) Determine el valor de ΔH° para la misma.
- b) Calcule el calor transferido cuando se produce la descomposición de 3,25 g de Ag_2O en condiciones normales. Razone si se desprende o se absorbe calor durante este proceso.
- c) ¿Cuál es el signo que tiene ΔS° en esta reacción?

Dato: $\Delta H_f^\circ \text{Ag}_2\text{O} (s) = -30,6 \text{ kJ}$.

(La Rioja, 2005)

- a) En las reacciones químicas se cumple:

$$\Delta H^\circ = (\sum n.^\circ \text{ moles} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos}) - (\sum n.^\circ \text{ moles} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos})$$

Como la entalpía de formación de los elementos químicos en condiciones estándar es cero, resulta que:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= - (\sum n.^\circ \text{ moles} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos}) = \\ &= -2 \text{ mol} \cdot (-30,6 \text{ kJ/mol}) = 61,2 \text{ kJ}\end{aligned}$$

El resultado indica que en la descomposición de dos moles de óxido de plata se absorbe (proceso endotérmico) una energía de 61,2 kJ.

- b) Utilizando la masa molecular del Ag_2O (231,6 g/mol) y el dato de la entalpía de reacción se obtiene la cantidad de calor necesaria para descomponer 3,25 g del reactivo:

$$Q = 30,6 \text{ kJ/mol} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{Ag}_2\text{O}}{231,6 \text{ g } \text{Ag}_2\text{O}} \cdot 3,25 \text{ g} = 0,43 \text{ kJ}$$

- c) Durante la reacción se descompone un sólido en dos sustancias, una sólida y la otra gaseosa. Como consecuencia se producirá un aumento en el desorden del sistema y la entropía será positiva, $\Delta S^\circ > 0$.

47.

Conteste de un modo razonado a las siguientes preguntas:

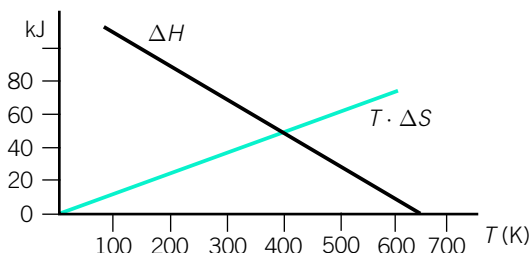
- a) **¿Qué valores tienen que tener las magnitudes termodinámicas para que una reacción sea espontánea?**
 b) **¿Podría lograrse mediante calentamiento que una reacción no espontánea a 25 °C fuese espontánea a temperatura más alta?**

(Castilla y León, 2005)

- a) Una reacción será espontánea cuando la variación de energía libre de Gibbs sea menor que cero ($\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$). Esto se cumple a cualquier temperatura cuando en una reacción se desprende calor ($\Delta H < 0$, reacción exotérmica) y a la vez se produce un aumento de entropía ($\Delta S > 0$), ya que si a una cantidad negativa se le resta otra cantidad positiva, el resultado siempre es un valor negativo y la reacción es espontánea.
- b) Sí se podría. Si la reacción es endotérmica ($\Delta H > 0$) y se produce un aumento de entropía ($\Delta S > 0$), a temperaturas bajas el producto $T \cdot \Delta S$ es menor que ΔH , y la diferencia entre ambos términos es positiva, siendo el proceso no espontáneo. Pero si calentamos a temperaturas elevadas, el producto $T \cdot \Delta S$ puede superar al término ΔH , y la diferencia $H - T \cdot \Delta S$ podría ser negativa, siendo en estas condiciones el proceso espontáneo.

48. Teniendo en cuenta la gráfica que representa los valores de ΔH y $T \cdot \Delta S$ para la reacción $A \rightarrow B$, razona si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas:

- A 500 K la reacción es espontánea.
- El compuesto A es más estable que el B a temperaturas inferiores a 400 K.
- A 400 K el sistema se encuentra en equilibrio.
- La transformación de A en B es exotérmica a 600 K.



(C. Madrid, 2002)

- Verdadero. A 500 K, $\Delta H < T \cdot \Delta S$, y se cumple que $\Delta G < 0$, con lo que la reacción es espontánea.
- Verdadero. A $T < 400$ K, $\Delta G > 0$. Como consecuencia no es espontánea la reacción $A \rightarrow B$ y, por tanto, A es más estable que B.
- Verdadero. A la temperatura de 400 K el sistema se encuentra en equilibrio, ya que $\Delta H = T \cdot \Delta S$ y, por tanto, $\Delta G = 0$.
- Falso. Solamente es exotérmica a temperaturas superiores a 650 K.

49. Indique, razonando la respuesta, en cada caso, si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas:

- La entalpía estándar de formación del Hg (s) es cero.
- Todas las reacciones químicas en las que $\Delta G < 0$ son muy rápidas.
- La absorción de calor por parte de un sistema contribuye al aumento de su energía interna.

(Castilla y León, 2006)

- Falso. La entalpía normal de formación de cualquier elemento en su estado más estable es cero. En el caso del mercurio, la forma más estable es el estado líquido, no el sólido.
- Falso. No existe una relación directa entre la espontaneidad de un proceso y su velocidad de reacción. Pueden existir reacciones espontáneas que sean muy rápidas y otras que sean muy lentas.

- c) Verdadero. Matemáticamente, el primer principio se expresa como: $\Delta U = Q + W$.

Si un sistema absorbe calor del entorno (proceso endotérmico: $Q > 0$) o se realiza un trabajo sobre el sistema ($W > 0$), la energía interna del sistema aumenta.

50. Razona si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- a) No basta que una reacción química sea exotérmica para que sea espontánea.
- b) La variación de entropía de una reacción espontánea puede ser negativa.
- c) Muchas reacciones endotérmicas transcurren espontáneamente a bajas temperaturas.

(Aragón, 2005)

- a) Verdadero. Si la reacción es exotérmica ΔH es negativa, pero ΔG podría ser mayor que cero si el factor $-T \cdot \Delta S$ se hace positivo y mayor, en valor absoluto, que ΔH . Esto podrá suceder si disminuye el desorden (ΔS negativo) y las temperaturas son elevadas. Solo si la variación de entropía es positiva podemos afirmar que las reacciones exotérmicas son espontáneas a todas las temperaturas.
- b) Verdadero. Aunque el factor $-T \cdot \Delta S$ se hace positivo al ser negativo ΔS , si la reacción es exotérmica y el valor negativo de ΔH es mayor en valor absoluto que $-T \cdot \Delta S$, la reacción, aunque tenga una variación de entropía negativa, será espontánea.
- c) Falso. En las reacciones endotérmicas la tendencia a ser espontáneas crece con entropías positivas elevadas y temperaturas altas. Como consecuencia, solo aquellas reacciones en que se cumpla que la variación de entalpía sea pequeña y la variación de entropía grande podrían ser espontáneas a baja temperatura.

51. Razona si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

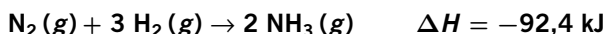
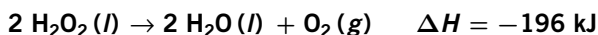
- a) La entalpía no es una función de estado.
- b) Si un sistema realiza un trabajo, se produce un aumento de su energía interna.
- c) Si $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$, la reacción es espontánea a cualquier temperatura.

(Andalucía, 2007)

- a) Falso. La entalpía es una función de estado porque su valor únicamente depende de la situación o estado del sistema y no del camino o proceso seguido para llegar a ese estado.

- b) Falso. El primer principio de la termodinámica establece que $\Delta U = Q + W$. Por tanto, el cambio de energía interna depende del calor y del trabajo. En el supuesto de que el proceso sea adiabático ($\Delta Q = 0$) y no exista intercambio de energía en forma de calor, entonces la afirmación es falsa, ya que si el sistema realiza un trabajo, entonces $W < 0$ y, por tanto, $\Delta U < 0$; es decir, habrá una disminución de su energía interna.
- c) Verdadero. Para que una reacción sea espontánea se debe cumplir que $\Delta G < 0$; es decir, $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$. Por tanto, si ΔH es negativo y ΔS positivo, como T es siempre positiva, se cumplirá que $\Delta H - T \cdot \Delta S$ es negativo para cualquier valor de la temperatura.

52. Dadas las siguientes ecuaciones termoquímicas:



- a) Define el concepto de entropía y explica el signo que probablemente tendrá la variación de entropía en cada una de ellas.
- b) Explica si los procesos representados serán o no espontáneos a cualquier temperatura, a temperaturas altas o temperaturas bajas, o no serán nunca espontáneos.

(País Vasco, 2006)

- a) La entropía es una función de estado que, en los procesos reversibles y que se realizan a temperatura constante, se obtiene del cociente entre el calor intercambiado por el sistema y la temperatura absoluta a la que se realiza el proceso. La entropía constituye una medida del desorden de un sistema. Cuanto mayor sea el desorden de un sistema, mayor es su entropía.
- b) En la descomposición del peróxido de hidrógeno, la variación de entalpía es menor que cero ($\Delta H < 0$) y la variación de entropía aumenta ($\Delta S > 0$). Ambos factores favorecen la espontaneidad del proceso, por lo que será espontáneo a cualquier temperatura.
- En la síntesis del amoníaco, el factor entálpico ($\Delta H < 0$) favorece la espontaneidad, pero el factor entrópico la dificulta ($\Delta S < 0$), de manera que el proceso será espontáneo solo a bajas temperaturas en que se cumpla que el valor absoluto del término $T \cdot \Delta S$ sea menor que el valor absoluto de ΔH ($|T \cdot \Delta S| < |\Delta H|$), y de esta forma $\Delta G < 0$.

53. Explica razonadamente las siguientes cuestiones:

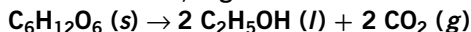
- a) Cómo variará con la temperatura la espontaneidad de una reacción en la que $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$, siendo estas dos magnitudes constantes con la temperatura.**
- b) La entalpía de formación del agua a 298 K es -286 kJ/mol . Sin embargo, cuando se mezclan a 298 K el hidrógeno y el oxígeno, no se observa reacción apreciable.**
- c) La ley de Hess es una consecuencia directa de que la entalpía es una función de estado.**

(Aragón, 2003)

- a) El término ΔH es negativo (reacción exotérmica), pero al ser ΔS negativo, el término $-T \cdot \Delta S$, que tiene un signo negativo delante, se convierte en positivo y, consecuentemente, habrá una temperatura determinada para la cual la energía libre será nula y el sistema estará en equilibrio.

Para temperaturas mayores de ese valor de equilibrio la variación de energía libre será positiva; por tanto, no espontánea. Y por debajo de esa temperatura de equilibrio la energía libre será negativa, y la reacción, espontánea. Como conclusión, a temperaturas bajas la reacción es espontánea, y a temperaturas altas disminuirá la espontaneidad hasta un valor en que la reacción no es espontánea.
- b) En la reacción $2 \text{H}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(l)$, la variación de entalpía es negativa y se obtienen 2 moles de líquido a partir de 3 moles gaseosos; es decir, se produce una disminución de desorden, siendo ΔS negativo.
Como conclusión: solo a temperaturas bajas la reacción se producirá espontáneamente, al resultar la variación de energía libre negativa.
- c) Verdadero. Si una reacción química pasa de un estado A hasta otro diferente C, por un camino directo (ruta 1), o bien se llega desde el estado A al C por otro camino pasando por otro (u otros) estado intermedio B (ruta 2), al ser la variación de entalpía una función de estado, su variación dependerá exclusivamente del estado inicial A y del estado final C, y no del camino directo o indirecto que hayamos seguido. Por tanto, si sumamos la variación de entalpía asociada al paso de A hasta B y la asociada del paso de B hasta C, deberá sumar lo mismo que la energía asociada para pasar de A hasta C directamente, como afirma la ley de Hess.

54. En la fabricación del vino, la glucosa de la uva es transformada en etanol mediante la acción de levaduras, según la reacción:



La energía libre estándar de esta reacción es $-222,76 \text{ kJ/mol}$.

Con los datos dados, calcula: a) ΔS estándar de la reacción;

b) la entalpía estándar de formación del etanol líquido.

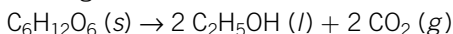
Datos: ΔH_f° en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (\text{s}) = -1274,4$;

$\text{CO}_2 (\text{g}) = -393,51$; S° en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (\text{s}) = 212,1$;

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{l}) = 160,7$; $\text{CO}_2 (\text{g}) = 213,74$.

(Castilla-La Mancha, 2007)

- a) Fermentación de la glucosa:



$$\Delta S_r^\circ = \Sigma (n_p \cdot S^\circ \text{ p}) - \Sigma (n_r \cdot S^\circ \text{ r}) \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta S_r^\circ = (2 \text{ mol} \cdot 160,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} +$$

$$+ 2 \text{ mol} \cdot 213,74 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) - (1 \text{ mol} \cdot 212,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta S_r^\circ = 536,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Se produce un aumento del desorden del sistema, como consecuencia de que la glucosa se encuentra en estado sólido y se transforma en una sustancia líquida y otra gaseosa.

- b) A partir de la expresión de la energía libre de Gibbs:

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \cdot \Delta S_r^\circ$$

Sustituyendo los datos conocidos y despejando se obtiene la entalpía de la reacción:

$$\Delta H_r^\circ = \Delta G_r^\circ + T \cdot \Delta S_r^\circ = -222,76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} +$$

$$+ 298 \text{ K} \cdot 0,5368 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} = -62,79 \text{ kJ}$$

Con este resultado, y a partir de los datos de entalpías de formación de la glucosa y del dióxido de carbono, se obtiene la entalpía de formación del etanol.

$$\Delta H_r^\circ = \Sigma (n_p \cdot \Delta H_f^\circ \text{ p}) - \Sigma (n_r \cdot \Delta H_f^\circ \text{ r}) \rightarrow -62,79 \text{ kJ} =$$

$$= [2 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{l}) + 2 \text{ mol} \cdot (-393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})] -$$

$$- [1 \text{ mol} \cdot (-1274,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})] \rightarrow \Delta H_f^\circ \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{l}) = -275,1 \text{ kJ/mol}$$

55. Para la reacción de hidrogenación del eteno determine:

a) La entalpía de reacción a 298 K.

b) El cambio de energía de Gibbs de reacción a 298 K.

c) El cambio de entropía de reacción a 298 K.

El intervalo de temperaturas para el que dicha reacción no es espontánea.

Datos a 298 K	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	CH_3-CH_3
ΔH_f° (kJ/mol)	52,3	-84,7
ΔG_f° (kJ/mol)	68,1	-32,9

(C. Madrid, 2008)

- a) Reacción de hidrogenación del eteno:

$$\begin{aligned}\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2 &\rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_3 \\ \Delta H_r^\circ &= \Sigma(n_p \cdot \Delta H_f^\circ p) - \Sigma(n_r \cdot \Delta H_f^\circ r) = \\ &= -84,7 \text{ kJ} - 52,3 \text{ kJ} = -137 \text{ kJ}\end{aligned}$$

- b) Tenemos:

$$\begin{aligned}\Delta G_r^\circ &= \Sigma(n_p \cdot \Delta G_f^\circ p) - \Sigma(n_r \cdot \Delta G_f^\circ r) = \\ &= -32,9 \text{ kJ} - 68,1 \text{ kJ} = -101 \text{ kJ}\end{aligned}$$

- c) Ahora:

$$\begin{aligned}\Delta G_r^\circ &= \Delta H_r^\circ - T \cdot \Delta S_r^\circ \rightarrow \Delta S_r^\circ = -\frac{\Delta G_r^\circ - \Delta H_r^\circ}{T} \rightarrow \\ &\rightarrow \Delta S_r^\circ = -120,8 \text{ J/K}\end{aligned}$$

- d) Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que la energía libre ($\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$) sea menor que cero. Sustituyendo los datos, debe cumplirse que:

$$-137\,000 \text{ J} - T \cdot (-120,8 \text{ J/K}) < 0$$

De dicha expresión se deduce que para valores de $T < 1134,1 \text{ K}$, la energía libre es negativa y el proceso es espontáneo. A la temperatura de $1134,1 \text{ K}$ el proceso se encuentra en equilibrio; y por encima de la temperatura de $1134,1 \text{ K}$ la reacción no se produce de forma espontánea.

56. En relación con la energía libre estándar de reacción:

- a) Defina dicho concepto.

- b) Calcule el cambio de energía libre estándar para la reacción de combustión del metano.

Datos: $\Delta G_f^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$: $\text{CH}_4 = -50,8$; $\text{H}_2\text{O} = -237,2$; $\text{CO}_2 = -394,4$.

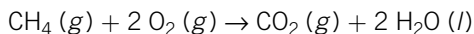
(Castilla y León, 2007)

- a) La variación de la energía libre de Gibbs de un sistema indica la espontaneidad de una reacción química a una determinada temperatura englobando dos aspectos: el calor transferido y el grado de desorden del sistema. Matemáticamente se expresa:

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

Una reacción será espontánea cuando la variación de energía libre de Gibbs sea menor que cero. Si la variación de energía libre de Gibbs es cero, la reacción estará en estado de equilibrio. Cuando la variación de energía libre de Gibbs sea mayor que cero, la reacción no se producirá de manera espontánea.

b) Ecuación de combustión del metano:



La variación de la energía libre se obtiene a partir de la expresión:

$$\Delta G_r = \Sigma(n_p \cdot \Delta G_f^\circ \text{ productos}) - \Sigma(n_r \cdot \Delta G_f^\circ \text{ reactivos})$$

Sustituyendo los datos de energías libres de formación se obtiene:

$$\Delta G_r = [-394,4 \text{ kJ/mol} + 2 \cdot (-237,2 \text{ kJ/mol})] - (-50,8 \text{ kJ/mol}) = -818 \text{ kJ}$$

$\Delta G < 0 \rightarrow$ la reacción se produce de forma espontánea.

57. La reacción principal del método de contacto en la fabricación de ácido sulfúrico es la oxidación catalítica del dióxido de azufre que se lleva a cabo a una temperatura de unos 400 °C.



- ¿Qué cantidad de energía se desprendería en la oxidación de 74,6 g de dióxido de azufre si la reacción se realiza a volumen constante?
- Predecir justificadamente el signo de la variación de entropía de dicha reacción.
- Justificar por qué la disminución de la temperatura favorece la espontaneidad de dicho proceso.

(P. Asturias, 2006)

- A partir de la relación: $\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$ se deduce que cuando el proceso se realiza a volumen constante, $\Delta V = 0$, se cumple que el calor de reacción a presión constante es igual al calor de reacción a volumen constante: $\Delta H = \Delta U$.

Teniendo en cuenta que el valor de la variación de entalpía indicado corresponde a la oxidación de dos moles de dióxido de azufre y que la masa molecular del mismo es de 64 g/mol, la cantidad de energía desprendida en la oxidación de 74,6 g de SO_2 se obtiene a partir de las siguientes relaciones:

$$\frac{-198,2 \text{ kJ}}{2 \text{ mol SO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol SO}_2}{64 \text{ g SO}_2} \cdot 74,6 \text{ g SO}_2 = 115,51 \text{ kJ}$$

- Según la estequiometría de la reacción se parte de un total de tres moles de gas y se forman dos moles de gas, disminuyendo el número de moles gaseosos durante la reacción, lo que significa un aumento en el orden del sistema y una disminución de la entropía: $\Delta S < 0$.
- Al ser la reacción exotérmica ($\Delta H < 0$) y producirse una disminución de entropía ($\Delta S < 0$), a temperaturas bajas, el valor absoluto del término entrópico ($T \cdot \Delta S$) podría ser menor que el valor absoluto del término entálpico. En estas condiciones, $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$, el proceso sería espontáneo ($\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$).

58. Para la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno gas para dar agua gas y oxígeno a 298 K.

a) Escribe la reacción ajustada.

b) Calcula ΔH y ΔS estándar de la reacción.

c) Razona si se puede esperar que el peróxido de hidrógeno gaseoso sea estable a 298 K.

Datos: $\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}_2 (g) = -135,82 \text{ kJ/mol}$;

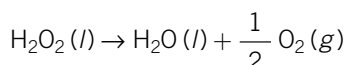
$\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O} (g) = -241,82 \text{ kJ/mol}$;

$S^\circ \text{H}_2\text{O}_2 (g) = 335,672 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$; $S^\circ \text{H}_2\text{O} (g) = 188,83 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$;

$S^\circ \text{O}_2 (g) = 205,14 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$.

(Castilla-La Mancha, 2007)

a) Ecuación ajustada de la descomposición del agua oxigenada:



b) La variación de la entalpía de la reacción se obtiene a partir de los datos de las entalpías de formación en condiciones estándar, teniendo en cuenta que la entalpía de formación del oxígeno gas es cero:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= (\sum n.^\circ \text{ moles} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos}) - \\ &\quad - (\sum n.^\circ \text{ moles} \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos}) \rightarrow \\ \rightarrow \Delta H^\circ &= \left[\frac{1}{2} \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ (\text{O}_2(g)) + 1 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}(l)) \right] - \\ &\quad - [1 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}_2 (l))] \end{aligned}$$

Sustituyendo las entalpías de formación en la ecuación se obtiene:

$$\Delta H^\circ = -106 \text{ kJ}$$

El valor negativo de la entalpía indica que es un proceso exotérmico que tiene lugar con desprendimiento de energía en forma de calor a presión constante.

De forma semejante se calcula la variación de entropía del proceso, teniendo en cuenta que la entropía del oxígeno gas ahora no es cero.

$$\Delta S^\circ = (\sum n.^\circ \text{ moles} \cdot S^\circ \text{ productos}) - (\sum n.^\circ \text{ moles} \cdot S^\circ \text{ reactivos})$$

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= \left[\frac{1}{2} \text{ mol} \cdot S^\circ \text{O}_2 (g) + 1 \text{ mol} \cdot S^\circ \text{H}_2\text{O} (l) \right] - \\ &\quad - [1 \text{ mol} \cdot S^\circ \text{H}_2\text{O}_2 (l)] \end{aligned}$$

Sustituyendo las entropías en la ecuación se obtiene:

$$\Delta S^\circ = -44,27 \text{ J/K}$$

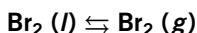
- c) Calculamos la variación en la energía libre de Gibbs para comprobar si el proceso es espontáneo:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -106\,000 \text{ J} - 298 \text{ K} \cdot (-44,27 \text{ J/K}) = -92\,807,5 \text{ J}$$

El valor negativo indica que el peróxido de hidrógeno se descompone espontáneamente en oxígeno y agua.

Por tanto, termodinámicamente no es estable; sin embargo, no nos indica si la velocidad de descomposición es alta o baja.

- 59. Sabiendo que la temperatura de ebullición de un líquido es la temperatura a la que el líquido puro y el gas puro coexisten en equilibrio a 1 atm de presión, es decir, $\Delta G = 0$ y considerando el siguiente proceso.**



- a) Calcule ΔH° a 25°C .
 b) Calcule ΔS° .
 c) Calcule ΔG° a 25°C e indique si el proceso es espontáneo a dicha temperatura.
 d) Determine la temperatura de ebullición del $\text{Br}_2(l)$, suponiendo que ΔH° y ΔS° no varían con la temperatura.

Datos: $\Delta H_f^\circ \text{Br}_2(g) = 30,91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ \text{Br}_2(l) = 0$;

$S^\circ \text{Br}_2(g) = 245,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $S^\circ \text{Br}_2(l) = 152,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(C. Madrid, 2006)

- a) La entalpía estándar para la reacción se obtiene de las entalpías de productos y reactivos:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ \text{Br}_2(g) - \Delta H_f^\circ \text{Br}_2(l) = 30,91 \text{ kJ} - 0 \text{ kJ} = 30,91 \text{ kJ}$$

- b) La entropía del proceso se calcula a partir de los datos de las entropías de reactivos y productos:

$$\Delta S^\circ = S^\circ \text{Br}_2(g) - S^\circ \text{Br}_2(l) = 245,4 \text{ J/K} - 152,2 \text{ J/K} = 93,2 \text{ J/K}$$

- c) Sustituyendo los valores obtenidos se obtiene el signo de la variación de energía de Gibbs:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = \\ &= 30,91 \cdot 10^3 \text{ J} - 298 \text{ K} \cdot 93,2 \text{ J/K} = 3136,4 \text{ J} \end{aligned}$$

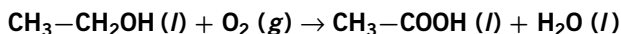
$\Delta G^\circ > 0$. Al ser la energía libre de Gibbs mayor que cero, el proceso no es espontáneo.

- d) Durante la ebullición, $\Delta G^\circ = 0$.

Por tanto, se cumple que:

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{30\,910 \text{ J}}{93,2 \text{ J/K}} = 331,7 \text{ K} = 58,7^\circ\text{C}$$

60. Para la siguiente reacción, calcule:



- La variación de la entalpía de la reacción en c.s.
- La variación de la entropía en c.s.
- La variación de energía de Gibbs en c.s.
- La temperatura teórica para que la energía de Gibbs sea igual a cero.

Datos: T (25 °C)	ΔH_f° (kJ · mol ⁻¹)	S° (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)
Etanol (l)	-227,6	160,7
Ácido etanoico (l)	-487,0	159,9
O ₂ (g)	0	205,0
H ₂ O (l)	-285,8	70,0

(C. Madrid, 2005)

- La variación de entalpía de una reacción se obtiene a partir de la diferencia entre las entalpías de formación de los productos y las de los reactivos:

$$\Delta H_r^\circ = -487 \text{ kJ} - 285,8 \text{ kJ} + 227,6 \text{ kJ} = -545,2 \text{ kJ}$$

- La variación de entropía se calcula a partir de la diferencia entre la entropía de los productos y reactivos:

$$\Delta S_r^\circ = (59,9 \text{ J/K} + 70 \text{ J/K}) - (160,7 \text{ J/K} + 205 \text{ J/K}) = -135,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

- $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \rightarrow$

$$\rightarrow \Delta G_r^\circ = -545 \text{ 200 J} - 298 \text{ K} \cdot (-135,8 \text{ J}) = -504 \text{ 732 J} = -504,7 \text{ kJ}$$

- $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = 0 \rightarrow \Delta H^\circ = T \cdot \Delta S^\circ \rightarrow$

$$\rightarrow T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} \rightarrow T = \frac{545 \text{ 200 J}}{135,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}} = 4014,7 \text{ K}$$

61. Explica por qué se experimenta una sensación de frío al frotar etanol sobre la piel basándote en la ecuación termoquímica:



Al frotar etanol sobre la piel se produce una evaporación de las moléculas de etanol, que inicialmente se encuentran en estado líquido. Como se observa en el dato de la ecuación termoquímica, este es un proceso endotérmico en el que se absorbe calor del entorno, en este caso de nuestra piel, responsable de la sensación térmica de frío que se experimenta durante el cambio de estado.

62. El etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} (l)$, está siendo considerado como un posible sustituto de los combustibles fósiles tales como el octano, $\text{C}_8\text{H}_{18} (l)$, componente mayoritario de la gasolina. Teniendo en cuenta que la combustión, tanto del etanol como del octano, da lugar a $\text{CO}_2 (g)$ y $\text{H}_2\text{O} (l)$, calcule:

- La entalpía correspondiente a la combustión de 1 mol de etanol y la correspondiente a la combustión de 1 mol de octano.
- La cantidad de energía en forma de calor que se desprenderá al quemarse 1 gramo de etanol y compárela con la que desprende la combustión de 1 gramo de octano.
- La cantidad de energía en forma de calor que se desprende en cada una de las reacciones de combustión (de etanol y de octano) por cada mol de CO_2 que se produce.

Datos: $\Delta H_f^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} (l) = -277,7$;
 $\text{C}_8\text{H}_{18} (l) = -250,1$; $\text{CO}_2 (g) = -393,5$; $\text{H}_2\text{O} (l) = -285,8$.

(C. Valenciana, 2008)

a) Combustión del etanol:

$$\begin{aligned}\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} (g) + 3 \text{O}_2 (g) &\rightarrow 2 \text{CO}_2 (g) + 3 \text{H}_2\text{O} (l) \\ \Delta H_r^\circ &= \Sigma(n_p \cdot \Delta H_f^\circ p) - \Sigma(n_r \cdot \Delta H_f^\circ r) \rightarrow \\ \rightarrow \Delta H_1 &= [2 \text{ mol} \cdot (-393,5 \text{ kJ/mol}) - 3 \text{ mol} \cdot 285,8 \text{ kJ/mol}] - \\ &\quad - [1 \text{ mol} \cdot (-277,7 \text{ kJ/mol})] \rightarrow \\ &\rightarrow \Delta H_1 = -1366,7 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Combustión del octano:

$$\begin{aligned}\text{C}_8\text{H}_{18} (l) + \frac{25}{2} \text{O}_2 (g) &\rightarrow 8 \text{CO}_2 (g) + 9 \text{H}_2\text{O} (l) \\ \Delta H_r^\circ &= \Sigma(n_p \cdot \Delta H_f^\circ p) - \Sigma(n_r \cdot \Delta H_f^\circ r) \rightarrow \\ \rightarrow \Delta H_2 &= [8 \text{ mol} \cdot (-393,5 \text{ kJ/mol}) - 9 \text{ mol} \cdot 285,8 \text{ kJ/mol}] - \\ &\quad - [1 \text{ mol} \cdot (-250,1 \text{ kJ/mol})] \rightarrow \Delta H_2 = -5470,1 \text{ kJ}\end{aligned}$$

b) La masa molecular del etanol es 46 g/mol. Por tanto, en la combustión de 1 g se libera una energía igual a 29,7 kJ:

$$Q_1 = 1366,7 \text{ kJ/mol} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{46 \text{ g}} = 29,7 \text{ kJ/g}$$

De forma semejante, el octano tiene una masa molecular de 108 g/mol, así que en la combustión de 1 g de octano se libera una energía de 50,6 kJ/g.

$$Q_2 = 5470,1 \text{ kJ/mol} \cdot \frac{108 \text{ g}}{\text{mol}} = 50,6 \text{ kJ/g}$$

- c) En la combustión del etanol, para obtener 1 mol de dióxido de carbono se necesitan 0,5 mol de etanol, que al quemarse liberan una energía de 683,4 kJ:

$$Q = 1366,7 \text{ kJ/mol etanol} \cdot \frac{1 \text{ mol etanol}}{2 \text{ mol CO}_2} = 683,4 \text{ kJ/mol CO}_2$$

En la combustión del octano, para obtener 1 mol de CO_2 se necesita 1/8 mol de octano. En consecuencia, se libera una energía de 683,8 kJ:

$$Q = 5470,1 \text{ kJ/mol octano} \cdot \frac{1 \text{ mol octano}}{8 \text{ mol CO}_2} = 683,8 \text{ kJ/mol CO}_2$$

PRESENTACIÓN

- Almacenamos la leche en la nevera para retardar las reacciones químicas que la hacen estropearse y desarrollamos estrategias para disminuir la velocidad de deterioro de la capa de ozono. Estos ejemplos ilustran la importancia de la velocidad de las reacciones químicas. En este tema se estudia la rapidez con que se producen los procesos químicos, es decir, su velocidad de reacción. Es necesario que el alumno entienda que el estudio de las velocidades y mecanismos de reacción tiene dos fines principales. Por una parte, describir el curso y la velocidad de una reacción determinada y los factores que les afectan, para poder predecir el comportamiento futuro del sistema que se estudia. Por otra, comprender el mecanismo del proceso de la reacción a nivel molecular.
- Se trata de un tema novedoso que a los alumnos, en ocasiones, les cuesta entender. Es muy importante intentar simplificarlo en lo posible, resaltando las ideas fundamentales: concepto de energía de activación, orden de reacción y ecuación de velocidad.

OBJETIVOS

- Estudiar cualitativamente la velocidad de reacción.
- Definir y utilizar correctamente el concepto de velocidad de reacción.
- Diferenciar las dos teorías utilizadas para explicar la génesis de una reacción química: teoría de colisiones y teoría del complejo activado.
- Diferenciar el orden total del orden parcial de una reacción.
- Diferenciar el concepto de orden de reacción del de molecularidad.
- Conocer mecanismos de reacción en casos sencillos, relacionarlos con la molecularidad y saber lo importante que es reconocer la etapa lenta o limitante para el cómputo del proceso global.
- Conocer los factores de los que depende la velocidad de una reacción.
- Diferenciar entre catálisis homogénea y heterogénea.
- Analizar la utilización de catalizadores en algunos procesos industriales.

CONTENIDOS

Conceptos

- Cinética química. Velocidad de reacción. Velocidad media. Velocidad instantánea.
- ¿Cómo ocurren las reacciones químicas? Teoría de colisiones. Teoría del complejo activado.
- Dependencia de la velocidad de reacción con la concentración. Ecuación de velocidad. Determinación del orden de reacción. Vida media de una reacción.
- Factores que afectan a la velocidad de reacción: concentración, naturaleza y estado físico de los reactivos; temperatura de reacción y presencia de catalizadores.
- Catálisis enzimática.
- Mecanismos de reacción. Proceso elemental. Molecularidad.
- La cinética y el *airbag*.

Procedimientos, destrezas y habilidades

- Aplicación correcta del concepto de velocidad de reacción a cualquier proceso químico convenientemente ajustado.
- Distinción entre las teorías cinéticas en las que se basan las reacciones químicas diferenciando claramente su base teórica.
- Aplicación correcta de la ecuación cinética a cualquier proceso químico.
- Identificación de los órdenes parciales y totales de una reacción química a partir de su ecuación de velocidad.
- Cálculo de los órdenes parciales a través del método de la velocidad inicial.
- Interpretación adecuada de las etapas que componen el mecanismo de reacción.

Actitudes

- Observación de la aplicación de las fases del método científico a la cinética de las reacciones.
- Relación de conocimientos conceptuales adquiridos con tecnología, sociedad y medio ambiente.
- Utilización correcta del uso de aditivos (catalizadores) en las reacciones químicas para el desarrollo de la sociedad sin deteriorar el medio ambiente.

EDUCACIÓN EN VALORES

1. Educación del consumidor

Utilizar las etiquetas de los alimentos para comprobar el gran uso de aditivos en su conservación. Esta ha sido una gran aplicación de la cinética química en la alimentación humana, que nos permite el almacenaje de determinados productos que en otros tiempos se consideraban perecederos.

2. Educación para la igualdad entre los sexos

Proponer a los alumnos indagar más en la personalidad de Maude Leonora Menten (1879-1960), doctora canadiense que realizó importantes aportaciones en el estudio de las enzimas o catalizadores biológicos (constante de Michaelis-Menten).

3. Educación vial

Resaltar la importancia que ha tenido el desarrollo tecnológico del *airbag* en la industria automovilística para mejorar la seguridad en la conducción. Hacer ver también a los alumnos la importancia del uso del cinturón de seguridad como primera medida para disminuir la velocidad de nuestro cuerpo en un impacto.

CRITERIOS DE EVALUACIÓN

1. Definir y aplicar el concepto de velocidad de reacción.
2. Expresar correctamente las ecuaciones cinéticas de las reacciones químicas.
3. Calcular el orden total de una reacción a partir de los órdenes parciales.
4. Calcular los órdenes parciales a través de una tabla de experimentos, en los que se varían las concentraciones de las especies, con la velocidad inicial de reacción.
5. Conocer y diferenciar entre las dos teorías fundamentales que explican la génesis de las reacciones químicas: colisiones y complejo activado.
6. Relacionar $E_{\text{activación}}$ de una reacción con $v_{\text{reacción}}$ de la misma, mediante diagramas entálpicos.
7. Comprender la variación de la velocidad en relación con distintos factores.
8. Diferenciar entre catálisis homogénea y heterogénea.
9. Expresar la ecuación de una reacción con varias etapas, relacionándola con la etapa más lenta.

1. En la reacción $\text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3 (\text{g})$, en un determinado momento, el hidrógeno está reaccionando a la velocidad de $0,090 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Se pregunta:

- a) La velocidad a la que está reaccionando el nitrógeno.
b) La velocidad con la que se está formando el amoníaco.

(C. Valenciana, 2006)

- a) Se cumple que:

$$-\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

El enunciado del problema nos indica que la velocidad de reacción del hidrógeno es $0,090 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, luego $\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = 0,090$, por lo que la velocidad de reacción del nitrógeno será:

$$-\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} \rightarrow \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{1}{3} \cdot 0,090$$

$$v(\text{N}_2) = 0,030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

- b) De igual manera calculamos la velocidad de formación del amoníaco:

$$\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} \rightarrow \frac{1}{3} \cdot 0,090 = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

$$v(\text{NH}_3) = 0,060 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

No se han tenido en cuenta los signos negativos, ya que estos solo indican la desaparición de los reactivos.

2. En la reacción $\text{A} \rightarrow \text{productos}$ se encuentra que:

- $t = 71,5 \text{ s}$; $[\text{A}] = 0,485 \text{ M}$
- $t = 82,4 \text{ s}$; $[\text{A}] = 0,474 \text{ M}$

¿Cuál será la velocidad media de la reacción durante este intervalo de tiempo?

La velocidad media es igual a:

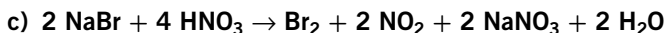
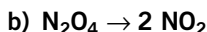
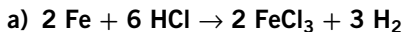
$$v_m = \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t}$$

Sustituyendo datos:

$$v_m = \frac{0,474 \text{ M} - 0,485 \text{ M}}{82,4 \text{ s} - 71,5 \text{ s}} \rightarrow v_m = -1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

El signo menos nos indica que el reactivo A está desapareciendo.

3. Escribe las expresiones de la velocidad media para las siguientes reacciones:

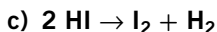


$$\text{a) } v_m = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{Fe}]}{\Delta t} = -\frac{1}{6} \frac{\Delta[\text{HCl}]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{FeCl}_3]}{\Delta t} = \frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t}$$

$$\text{b) } v_m = -\frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_4]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t}$$

$$\begin{aligned} \text{c) } v_m &= -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NaBr}]}{\Delta t} = -\frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{HNO}_3]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = \\ &= \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NaNO}_3]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t} \end{aligned}$$

4. Escribe la expresión de la velocidad instantánea para las siguientes reacciones químicas:



$$\begin{aligned} \text{a) } v &= -\frac{1}{3} \frac{d[\text{Cu}]}{dt} = -\frac{1}{8} \frac{d[\text{HNO}_3]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]}{dt} = \\ &= \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} \end{aligned}$$

$$\text{b) } v = -\frac{d[\text{Ca}(\text{OH})_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{HCl}]}{dt} = \frac{d[\text{CaCl}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

$$\text{c) } v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt} = \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2]}{dt}$$

5. Tres reacciones tienen las siguientes energías de activación; 145, 210 y 48 kJ. Diga, razonando la respuesta, cuál será la reacción más lenta y cuál la más rápida.

La reacción química solo comenzará cuando los reactivos posean una energía igual a la energía de activación; por eso, cuanto mayor sea esta, menor será la velocidad de la reacción. Según este razonamiento, la reacción más lenta será la de energía de activación mayor, 210 kJ, y la más rápida, la de energía de activación menor, 48 kJ.

6. En una mezcla de $\text{H}_2 (g)$ y $\text{O}_2 (g)$ puede producirse una reacción muy exotérmica y explosiva incluso mediante una pequeña chispa. Sin ella la mezcla permanece sin reaccionar indefinidamente. Explica esta diferencia de comportamiento.

Se trata de una reacción con una energía de activación alta. La chispa logra que los reactivos alcancen esta energía necesaria para que la reacción tenga lugar, reacción que, cuando se produce, es altamente exotérmica y explosiva.

Sin existir esta energía de activación la reacción no tiene lugar y los reactivos permanecen inalterados.

7. Para la reacción exotérmica $\text{A} (g) + 3 \text{B} (g) \rightarrow 2 \text{C} (g)$ su orden de reacción es 1,5 respecto de A y 2 respecto de B.

- Defina velocidad de reacción y aplique ese concepto a cada uno de los compuestos que figuran en esa reacción.
- Escriba la ecuación de velocidad de esa reacción.
- ¿Cómo se modificaría la velocidad de reacción en caso de que:
 - se duplique la concentración de A;
 - se triplique la concentración de B.

(Cantabria, 2007)

- Definimos velocidad media como el cociente entre la variación de la concentración, expresada en moles/litro, de uno de los reactivos o productos y el intervalo de tiempo en el que se produce dicha variación. Para nuestra reacción:

$$v_m = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{C}]}{\Delta t}$$

- Según los órdenes parciales indicados en el enunciado, la ecuación de velocidad es:

$$v = k[\text{A}]^{1,5}[\text{B}]^2$$

- c₁) Si duplicamos la concentración de A:

$$v = k[\text{A}]^{1,5}[\text{B}]^2 \rightarrow$$

$$\rightarrow v' = k(2[\text{A}])^{1,5}[\text{B}]^2 = 2^{1,5} \cdot k[\text{A}]^{1,5}[\text{B}]^2 = 2,83 \cdot v$$

Aumenta 2,83 veces.

- c₂) Si triplicamos la concentración de B:

$$v = k[\text{A}]^{1,5}[\text{B}]^2 \rightarrow v'' = k[\text{A}]^{1,5}(3[\text{B}])^2 = 3^2 \cdot k[\text{A}]^{1,5}[\text{B}]^2 = 9 \cdot v$$

Aumenta 9 veces.

8. Para la reacción en fase gaseosa: $\text{CO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}$ la ecuación de velocidad es $v = k \cdot [\text{NO}_2]^2$. Justifique si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

- La velocidad de desaparición del CO es igual que la de desaparición del NO_2 .
- La constante de velocidad no depende de la temperatura porque la reacción se produce en fase gaseosa.
- El orden total de la reacción es dos.

(C. Madrid, 2007)

- a) Verdadera. Según vemos en la expresión:

$$v = -\frac{d[\text{CO}]}{dt} = -\frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$$

ambas velocidades son iguales.

- b) Falsa. La constante de velocidad depende de la temperatura según se refleja en la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

- c) Verdadera. Según la ecuación de velocidad, $v = k \cdot [\text{NO}_2]^2$, vemos que la velocidad depende de la concentración de NO_2 y su orden parcial es dos, que se corresponde con el orden total.

9. En tres experiencias se han obtenido los siguientes datos para la reacción $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow \text{C}$ a una determinada temperatura:

	[A] inicial (mol · L ⁻¹)	[B] inicial (mol · L ⁻¹)	Velocidad inicial (mol · L ⁻¹ · s ⁻¹)
1	0,01	0,01	$2,2 \cdot 10^{-4}$
2	0,02	0,01	$4,4 \cdot 10^{-4}$
3	0,02	0,02	$17,6 \cdot 10^{-4}$

Determinar el orden de reacción respecto de A y B, la ecuación de velocidad y la constante de velocidad (incluyendo las unidades).

(P. Asturias, 2006)

La ecuación de velocidad será: $v = k[\text{A}]^n[\text{B}]^m$.

Para determinar el orden respecto a A buscamos dos experimentos donde se mantenga constante la concentración de B y varíe la de A. Esto ocurre en los experimentos 1 y 2.

- Experimento 1:

$$v = k[\text{A}]^n[\text{B}]^m \rightarrow 2,2 \cdot 10^{-4} = k(0,01)^n \cdot (0,01)^m$$

- Experimento 2:

$$v = k[\text{A}]^n[\text{B}]^m \rightarrow 4,4 \cdot 10^{-4} = k(0,02)^n \cdot (0,01)^m$$

Dividimos ambas expresiones:

$$\frac{4,4 \cdot 10^{-4}}{2,2 \cdot 10^{-4}} = \frac{k (0,02)^n \cdot (0,01)^m}{k (0,01)^n \cdot (0,01)^m}$$

Operando: $2 = 2^n$. Tenemos: $2^1 = 2^n \rightarrow n = 1$.

La reacción será de orden 1 respecto al reactivo A.

De forma análoga calculamos el orden de reacción respecto al reactivo B; para ello elegimos los experimentos 2 y 3, que son en los que se mantiene constante la concentración de A.

- Experimento 2:

$$v = k [A]^n [B]^m \rightarrow 4,4 \cdot 10^{-4} = k (0,02)^n \cdot (0,01)^m$$

- Experimento 3:

$$v = k [A]^n [B]^m \rightarrow 17,6 \cdot 10^{-4} = k (0,02)^n \cdot (0,02)^m$$

Dividimos ambas expresiones:

$$\frac{17,6 \cdot 10^{-4}}{4,4 \cdot 10^{-4}} = \frac{k (0,02)^n \cdot (0,02)^m}{k (0,02)^n \cdot (0,01)^m}$$

Operando: $4 = 2^m \rightarrow m = 2$.

La reacción será de orden 2 respecto al reactivo B.

La expresión de la ley de velocidades será: $v = k [A] [B]^2$.

Para calcular la constante, la despejamos de la ecuación de velocidad, elegimos los datos de un experimento cualquiera, por ejemplo, el experimento 2, y sustituimos los datos en esta expresión.

$$v = k [A] [B]^2 \rightarrow k = \frac{v}{[A] [B]^2} \rightarrow$$

$$\rightarrow k = \frac{4,4 \cdot 10^{-4}}{0,02 \cdot 0,01^2} \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}} = 220 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

- 10. a) Defina el concepto de velocidad de reacción, indicando sus unidades y su dependencia de la temperatura y de la concentración de reactivos.**
b) Defina el concepto de constante cinética de velocidad y sus unidades. Indique su dependencia de la temperatura y de la concentración.

(La Rioja, 2006)

- a) La velocidad media, v_m , se define como el cociente entre la variación de la concentración, expresada en moles/litro, de uno de los reactivos o productos, y el intervalo de tiempo en el que se produce dicha variación.

$$v_m = \frac{\Delta[\text{Reactivos/Productos}]}{\Delta t}$$

La unidad en el SI para la velocidad media será: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Según la teoría de colisiones, al aumentar la temperatura aumentará la energía cinética de las partículas, aumentando así la frecuencia de colisiones y, por tanto, la velocidad de reacción. De igual manera, al aumentar la concentración de los reactivos aumentará la frecuencia de los choques, y con ella, la velocidad.

- b) Dada la ecuación de velocidad: $v = k [A]^n [B]^m$, a la constante k se la denomina constante de velocidad de la reacción. Su valor depende de la propia reacción, de la temperatura y de la posible presencia de un catalizador. Sus unidades dependen del orden de reacción. Como ya se ha mencionado, su valor varía con la temperatura según la ecuación de Arrhenius: $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$, pero no depende de la concentración.

11. De cuáles de las siguientes magnitudes depende la constante de velocidad de una reacción, justificando la respuesta:

- i) De las concentraciones de los reactivos.
- ii) De las concentraciones de los productos.
- iii) De la temperatura.

(C. Valenciana, 2006)

El valor de la constante de velocidad depende de la propia reacción, de la temperatura, a través de la ecuación de Arrhenius, y de la posible presencia de un catalizador. La única solución correcta es la iii).

12. Para una reacción entre los reactivos A y B, la constante de velocidad a 327 °C es $0,385 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ y a 443 °C es $16,0 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$. Calcula:

- a) La energía de activación.
- b) El factor de frecuencia.
- c) La constante de velocidad a 500 °C.

- a) Dada la ecuación de Arrhenius en su forma logarítmica:

$$\ln k = \frac{-E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A$$

Aplicándola para dos temperaturas distintas y restando ambas expresiones:

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \rightarrow \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Sustituyendo los datos y expresando $R = 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$\ln \frac{16,0}{0,385} = \frac{E_a}{8,31 \cdot 10^{-3}} \cdot \left(\frac{1}{600} - \frac{1}{716} \right) \rightarrow$$

$$\rightarrow E_a = 114,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- b) Sustituimos los datos para una temperatura en la ecuación de Arrhenius. Por ejemplo, para 327 °C:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \rightarrow 0,385 = A \cdot e^{\frac{-114,7}{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot (327 + 273)}} \rightarrow$$

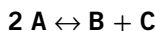
$$\rightarrow A = 3,79 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

- c) Sustituimos los datos en la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \rightarrow k_{500} = 3,79 \cdot 10^9 \cdot e^{\frac{-114,7}{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot (500 + 273)}} \rightarrow$$

$$\rightarrow k_{500} = 66,3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

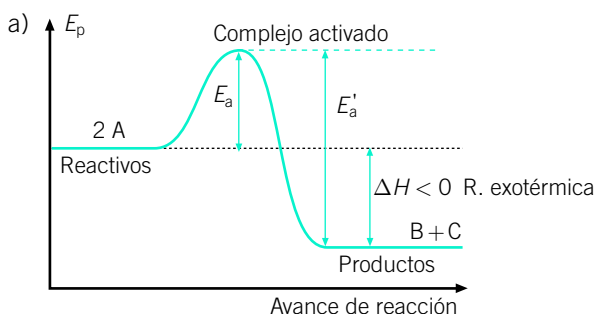
13. Un componente A se descompone según la reacción:



que es exotérmica, espontánea a temperatura ambiente y tiene una energía de activación alta.

- Indique, en un diagrama entálpico, entalpía de reacción y energía de activación.
- Justifique si la reacción de descomposición es rápida o lenta a temperatura ambiente.
- Justifique qué proceso es más rápido, el directo o el inverso.
- Justifique si un aumento de temperatura favorece la descomposición desde el punto de vista del equilibrio y de la cinética.

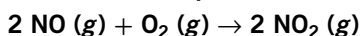
(C. Madrid, 2008)



- Nos dicen que la reacción de descomposición tiene una energía de activación alta; por tanto, se trata de una reacción lenta.
- Según vemos en la gráfica, la energía de activación de la reacción directa es menor que la de la reacción inversa, $E_a < E'_a$. El proceso más rápido será, por tanto, el directo.

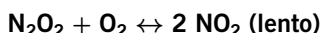
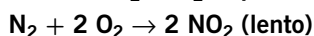
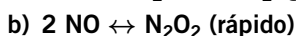
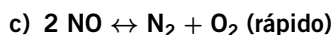
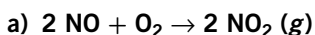
- d) Tal y como se verá en el siguiente tema, al tratarse de una reacción exotérmica, un aumento de temperatura, desde el punto de vista del equilibrio, favorecerá el sentido inverso y no la descomposición. Desde el punto de vista cinético, un aumento de temperatura favorecerá tanto el sentido directo como el inverso, ya que afectará a ambas energías de activación.

14. Se ha encontrado experimentalmente que la reacción:



es de segundo orden respecto a NO y de primer orden respecto a O₂.

De los siguientes mecanismos propuestos, ¿cuál es compatible con la ecuación de velocidad?



La ecuación de velocidad de a), que es un proceso elemental, será: $v = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$, compatible con lo hallado experimentalmente.

La ecuación de velocidad de b) será la de la etapa más lenta, que es la limitante de la velocidad: $v = k [\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$.

Como N_2O_2 es un intermedio calculamos su concentración a través de la expresión de la constante de equilibrio de la primera reacción:

$$k_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} \rightarrow [\text{N}_2\text{O}_2] = k_c [\text{NO}]^2$$

Sustituyendo en la expresión anterior:

$$v = k [\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] = k \cdot k_c [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] \rightarrow v = k' [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

Vemos que también es compatible con lo hallado experimentalmente.

La ecuación de velocidad de c) será la de la etapa más lenta, que es la limitante de la velocidad: $v = k [\text{N}_2][\text{O}_2]^2$. Como N_2

es un intermedio, calculamos su concentración a través de la expresión de la constante de equilibrio de la primera reacción:

$$k_c = \frac{[\text{N}_2][\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} \rightarrow [\text{N}_2] = k_c \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{O}_2]}$$

Sustituyendo en la expresión anterior:

$$v = k [\text{N}_2][\text{O}_2]^2 = k \cdot k_c \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{O}_2]} \cdot [\text{O}_2]^2 \rightarrow v = k'' [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

Vemos que también es compatible con lo hallado experimentalmente.

Las tres son compatibles, siendo la menos probable la a), ya que en ella se tiene que producir el choque de tres moléculas.

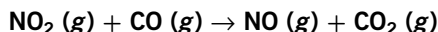
15. Explique la diferencia entre los siguientes términos:

- a) Ecuación de velocidad y constante de velocidad.
- b) Reacción elemental y mecanismo de reacción.
- c) Molecularidad y orden de reacción.

(R. Murcia, 2006)

- a) La ecuación de velocidad expresa la relación entre la velocidad y la concentración de los reactivos, $v = k [A]^n [B]^m$. La constante k se denomina constante de velocidad de la reacción. Su valor depende de la propia reacción, de la temperatura y de la posible presencia de un catalizador.
- b) A cada una de las etapas por las que transcurre una reacción se la denomina reacción elemental. Mecanismo de una reacción es el conjunto de reacciones elementales por las que transcurre la reacción global.
- c) Molecularidad es el número de moléculas que chocan en una reacción elemental. Orden de reacción es la suma de los órdenes parciales de los reactivos. Molecularidad y orden de reacción solo coinciden en reacciones elementales, en una única etapa.

16. Considerando que la reacción:



sucede en una única etapa y que a una temperatura dada está representada por la ley de velocidad: $v = [\text{NO}_2] [\text{CO}]$.

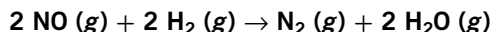
Determina el orden y la molecularidad de la reacción.

Para obtener el orden de reacción sumamos ambos órdenes parciales:

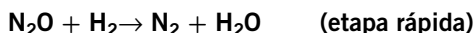
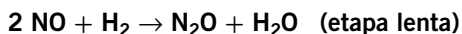
$$\text{Orden} = 1 + 1 = 2$$

Al tratarse de una reacción en una única etapa la molecularidad coincide con el orden de reacción. Vemos que en la reacción chocan una molécula de NO_2 y una molécula de CO , luego la molecularidad también será 2.

17. El óxido nítrico reacciona con hidrógeno, según la reacción:

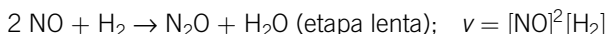


Se ha comprobado que esta reacción se produce en dos etapas:



De acuerdo con este mecanismo, determina la ecuación de velocidad para la reacción global.

La etapa determinante de la velocidad será la etapa lenta, y su ecuación de velocidad coincidirá con la ecuación de velocidad global.



18. La reacción $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$ sigue la siguiente ecuación de velocidad: $v = k[\text{B}]^2$. En esta reacción se cumple: (elige la respuesta correcta)

- Que la velocidad de formación de P es la mitad de la velocidad de desaparición de B.
- Que la constante de velocidad depende solo de la concentración de B.
- Que la velocidad de formación de P coincide con la velocidad de desaparición de B.
- Que el orden total de reacción es 3.

(Cataluña, 2007)

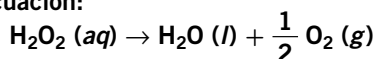
a) Falso. En esta reacción se cumple:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{d[\text{B}]}{dt} = \frac{d[\text{P}]}{dt}$$

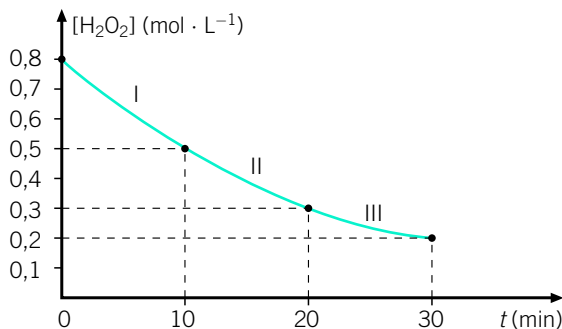
La velocidad de desaparición de B coincide con la velocidad de aparición de P.

- Falso. La constante de velocidad depende del tipo de reacción, de la temperatura y de la presencia de catalizadores.
- Verdadero. Tal y como hemos visto en el apartado a).
- Falso. El orden total de reacción es 2.

19. El agua oxigenada, H_2O_2 , se descompone produciendo agua y oxígeno gaseoso, según la ecuación:



La siguiente gráfica fue realizada a partir de datos experimentales y muestra la variación de la concentración del agua oxigenada en función del tiempo.



¿Cuál será la velocidad media de descomposición del agua oxigenada en los intervalos I, II y III?

Según la definición de velocidad media:

$$v_m = \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t}$$

Sustituyendo los datos que aparecen en la gráfica en cada intervalo:

$$v_m = \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} \rightarrow v_m (\text{I}) = \frac{0,5 - 0,8}{10 - 0} \rightarrow$$

$$\rightarrow v_m (\text{I}) = -0,03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$v_m = \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} \rightarrow v_m (\text{II}) = \frac{0,3 - 0,5}{20 - 10} \rightarrow$$

$$\rightarrow v_m (\text{II}) = -0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$v_m = \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} \rightarrow v_m (\text{III}) = \frac{0,2 - 0,3}{30 - 20} \rightarrow$$

$$\rightarrow v_m (\text{III}) = -0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

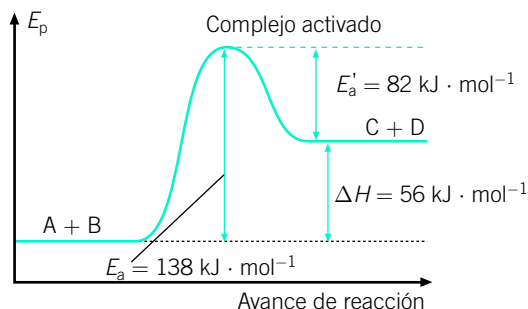
Observamos una disminución en la velocidad media, al ir disminuyendo la cantidad de reactivos.

20. Para la reacción reversible: $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$, la variación de entalpía de la reacción directa es de $56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. La energía de activación de la reacción directa es de $138 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a) ¿Cuál es la energía de activación de la reacción inversa?

b) Haz un esquema del diagrama energético de la reacción.

a) y b) Vemos que es una reacción endotérmica, ya que presenta una entalpía positiva. El diagrama energético de este tipo de reacciones es:



En el diagrama observamos que: $\Delta H = E_a - E'_a$.

Por tanto:

$$E'_a = E_a - \Delta H \rightarrow E'_a = 138 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

21. Indique, razonadamente, si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

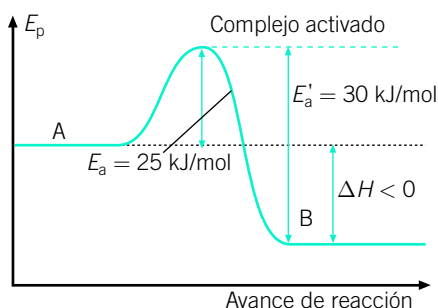
- a) Para una reacción exotérmica, la energía de activación de la reacción directa es menor que la energía de activación de la reacción inversa.
- b) La velocidad de la reacción no depende de T .
- c) La acción de un catalizador no influye en la velocidad de reacción.

(Andalucía, 2007)

- a) Verdadera. Tal y como observamos en las gráficas de la página 175, en una reacción exotérmica se cumple: $E_a < E'_a$.
- b) Falsa. La velocidad de reacción depende de la temperatura, ya que según la teoría de las colisiones, al aumentar esta aumenta la energía cinética de las partículas, aumenta la frecuencia de las colisiones y, por tanto, la velocidad. Además, la velocidad depende de la constante de velocidad, y esta depende de la temperatura.
- c) Falsa. Los catalizadores aportan un nuevo camino por donde transcurre la reacción, variando la energía de activación. Al variar la energía de activación varía también la velocidad.

22. Considere la reacción $A \rightleftharpoons B$. Sabiendo que las energías de activación para las reacciones de formación y de descomposición de B, representadas por los sentidos ($\rightarrow$) y ($\leftarrow$), son, respectivamente, 25,0 y 30,0 kJ/mol, dibuja la gráfica que representa la reacción y calcula la variación para la reacción global.

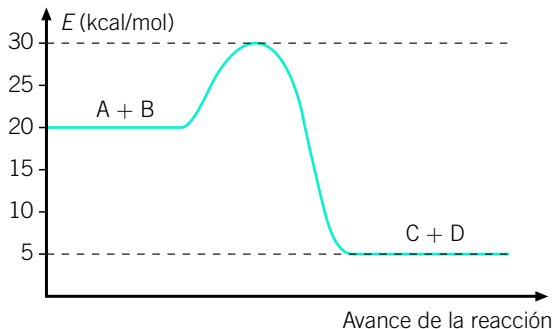
En la gráfica vemos que se trata de una reacción exotérmica.



El valor de la entalpía será:

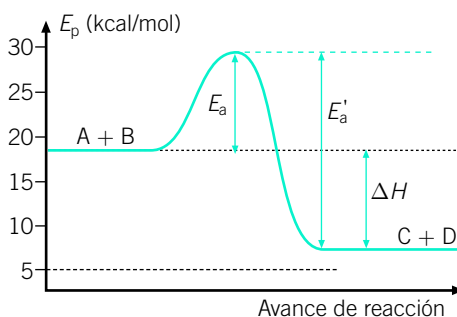
$$\Delta H = E_a - E'_a = 25 \text{ kJ/mol} - 30 \text{ kJ/mol} = -5 \text{ kJ/mol}$$

23. A partir de la siguiente gráfica, calcula la energía de activación y la variación de entalpía de la reacción: $A + B \rightarrow C + D$.



Tal y como se señala en la gráfica, la energía de activación directa la obtenemos como la diferencia entre la energía del complejo activado menos la energía de los reactivos:

$$E_a = 30 \text{ kcal/mol} - 20 \text{ kcal/mol} = 10 \text{ kcal/mol}$$



La variación de entalpía la calculamos como la diferencia entre la energía de los productos y la de los reactivos:

$$\Delta H = E_{\text{productos}} - E_{\text{reactivos}} = 5 \text{ kcal/mol} - 20 \text{ kcal/mol} = -15 \text{ kcal/mol}$$

Su valor negativo nos confirma que es una reacción exotérmica.

24. Describa qué es la energía de activación en una reacción química (por ej., en el caso: $I_2 + H_2 \rightarrow 2 HI$). Indique además si la energía de activación está influenciada por el uso de catalizadores o si tiene alguna relación con la velocidad de la reacción o con la entalpía de la reacción.

(C. F. Navarra, 2007)

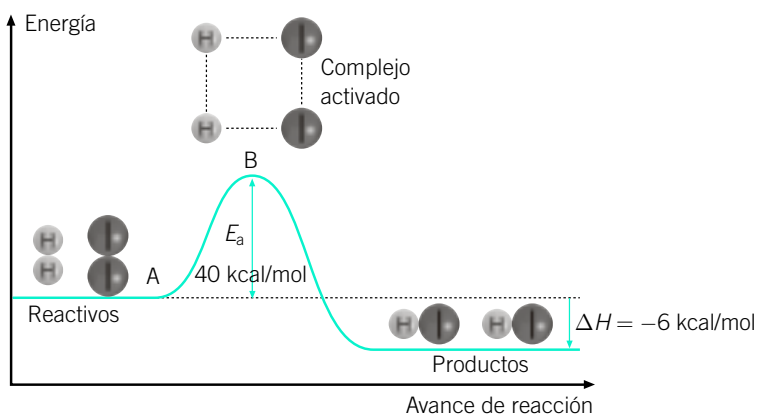
La energía de activación es la energía mínima que las moléculas de reactivo deben poseer para que al colisionar lleguen a formar el complejo activado. La reacción solo comenzará cuando los reactivos posean esta energía de activación.

Por eso, cuanto mayor sea esta, menor será la velocidad de una reacción química.

Los catalizadores modifican el camino por el que transcurre la reacción modificando de esta manera la energía de activación.

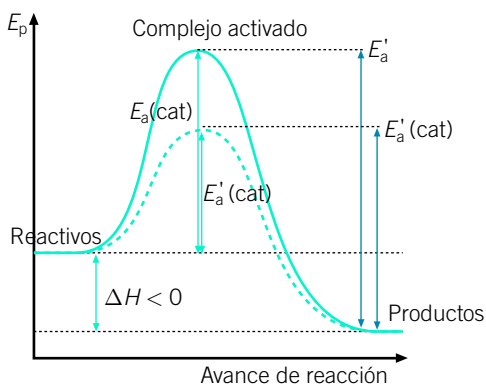
Los catalizadores positivos disminuyen la energía de activación y los inhibidores la aumentan.

La energía de activación no está relacionada con la entalpía de reacción, ya que esta última solo depende de las energías iniciales de los reactivos y las finales de los productos, y no del camino por el que transcurre la reacción. Para el caso de la reacción que nos proponen:



25. Dibuja un diagrama energético para la evolución de una reacción exotérmica. Muestra en este diagrama las energías de activación del proceso directo y del proceso inverso. Muestra también cómo influiría la presencia de un catalizador y cómo calcular el cambio energético neto en la reacción.

En la gráfica se muestra con trazo continuo el avance de la reacción en ausencia de catalizador, y con trazo discontinuo, en presencia de catalizador.



También se muestra la energía de activación directa, con y sin catalizador [$E_a(\text{cat})$ y E_a], y la energía de activación inversa, con y sin catalizador [$E'_a(\text{cat})$ y E'_a]. Podemos observar en la gráfica que la variación de entalpía puede obtenerse como:

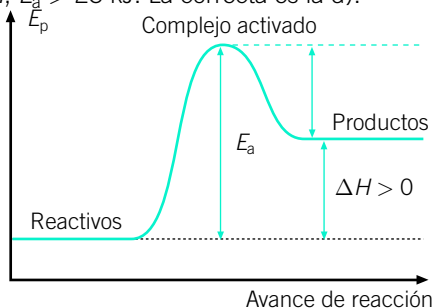
$$\Delta H = E_a - E'_a$$

26. La reacción $A + 2 B \rightarrow C + 2 D$ tiene $\Delta H = 25 \text{ kJ}$. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones sobre los valores de la energía de activación es correcta?

a) -25 kJ ; b) 25 kJ ; c) menos de 25 kJ ; d) más de 25 kJ .

Razona tu respuesta.

Al tener $\Delta H > 0$, la energía de los productos será mayor que la de los reactivos y, tal y como se observa en la gráfica, la energía del complejo activado ha de ser aún mayor, luego $E_a > \Delta H$; $E_a > 25 \text{ kJ}$. La correcta es la d).



27. En la reacción $N_2 + 3 H_2 \rightarrow 2 NH_3$, el nitrógeno reacciona a una velocidad de $0,5 \text{ M/min}$:

a) Indique la expresión de la velocidad de reacción y determine cuál es la velocidad de formación de NH_3 y la de desaparición de H_2 .

(La Rioja, 2005)

La expresión de la velocidad es:

$$v = -\frac{d[N_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[H_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NH_3]}{dt}$$

El enunciado del problema nos indica que la velocidad de reacción del nitrógeno es $0,5 \text{ M/min}$, luego: $\frac{d[N_2]}{dt} = 0,5$.

Así, la velocidad de desaparición del hidrógeno será:

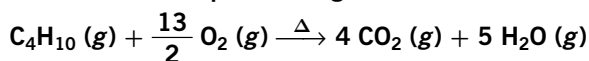
$$-\frac{d[N_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[H_2]}{dt} \rightarrow \frac{d[H_2]}{dt} = 3 \cdot 0,5 \rightarrow v(H_2) = 1,5 \text{ M/min}$$

De igual manera calculamos la velocidad de formación del amoniaco:

$$\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} \rightarrow \frac{d[\text{NH}_3]}{v} = 2 \cdot 0,5 \rightarrow v(\text{NH}_3) = 1 \text{ M/min}$$

No se han tenido en cuenta los signos negativos, ya que estos solo indican la desaparición de los reactivos.

28. La combustión del butano se produce según la ecuación:



Si se consumen 4 moles de butano cada 20 minutos de reacción, ¿cuántos moles de dióxido de carbono se producirán en 1 hora?

La expresión de la velocidad teniendo en cuenta el butano y el CO_2 será:

$$v = - \frac{d[\text{C}_4\text{H}_{10}]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{CO}_2]}{dt}$$

De los datos del problema deducimos que la velocidad de desaparición del butano es:

$$v = \frac{d[\text{C}_4\text{H}_{10}]}{dt} = \frac{4 \text{ mol}}{20 \text{ min}} = 0,2 \text{ mol/min}$$

Aplicando la primera igualdad (sin tener en cuenta los signos):

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{C}_4\text{H}_{10}]}{dt} &= \frac{1}{4} \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} \rightarrow 0,2 = \frac{1}{4} \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} \rightarrow \\ &\rightarrow v(\text{CO}_2) = 0,8 \text{ mol/min} \end{aligned}$$

En una hora se habrán producido:

$$n(\text{CO}_2) = 0,8 \text{ mol/min} \cdot 60 \text{ min} = 48 \text{ mol}$$

Evidentemente, este problema también se puede solucionar a través de factores de conversión, utilizando las relaciones estequiométricas adecuadas.

$$n(\text{CO}_2) = \frac{4 \cancel{\text{ mol C}_4\text{H}_{10}}}{20 \cancel{\text{ min}}} \cdot \frac{60 \cancel{\text{ min}}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{4 \text{ mol CO}_2}{1 \cancel{\text{ mol C}_4\text{H}_{10}}} = 48 \text{ mol/h}$$

29. Escribe la ecuación de velocidad para una reacción química de orden 1 e indica las unidades de la constante de velocidad.

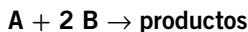
(Castilla-La Mancha, 2007)

La ecuación para una reacción de orden 1 será: $v = k [\text{A}]$.

Las unidades de la constante son:

$$k = \frac{v}{[\text{A}]} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \text{s}^{-1}$$

30. La reacción genérica:



se produce en una única etapa. Su constante de velocidad vale $0,3 \text{ L/mol} \cdot \text{min}$. ¿Cuál es la velocidad de reacción si las concentraciones de A y B son, respectivamente, $2,0$ y $3,0 \text{ mol/L}$?

Al ser una reacción en una única etapa, los coeficientes estequiométricos coinciden con los órdenes parciales, por lo que la ecuación de velocidad será: $v = k [A][B]^2$.

Sustituyendo los datos obtenemos el valor de la velocidad:

$$v = k [A][B]^2 = 0,3 \cdot 2,0 \cdot 3,0^2 = 5,4 \text{ mol/(L} \cdot \text{min)}$$

31. Se han obtenido los siguientes datos para la reacción $2 A + B \rightarrow C$ a una determinada temperatura:

Experiencia	[A] inicial (mol · L ⁻¹)	[B] inicial (mol · L ⁻¹)	v inicial (mol · L ⁻¹ · s ⁻¹)
1	0,2	0,2	$5,4 \cdot 10^{-3}$
2	0,4	0,2	$10,8 \cdot 10^{-3}$
3	0,4	0,4	$21,6 \cdot 10^{-3}$

Determinar el orden de reacción respecto de A y B, la ecuación de velocidad y la constante de velocidad (incluyendo las unidades).

(P. Asturias, 2006)

La ecuación de velocidad será: $v = k [A]^n [B]^m$.

Para determinar el orden respecto a A buscamos dos experimentos donde se mantenga constante la concentración de B y varíe la de A. Esto ocurre en los experimentos 1 y 2.

- Experimento 1:

$$v = k [A]^n [B]^m \rightarrow 5,4 \cdot 10^{-3} = k (0,2)^n \cdot (0,2)^m$$

- Experimento 2:

$$v = k [A]^n [B]^m \rightarrow 10,8 \cdot 10^{-3} = k (0,4)^n \cdot (0,2)^m$$

Dividimos ambas expresiones:

$$\frac{10,8 \cdot 10^{-3}}{5,4 \cdot 10^{-3}} = \frac{k (0,4)^n \cdot (0,2)^m}{k (0,2)^n \cdot (0,2)^m}$$

Operando: $2 = 2^n$. Tenemos: $2^1 = 2^n \rightarrow n = 1$.

La reacción será de orden 1 respecto al reactivo A.

De forma análoga calculamos el orden de reacción respecto al reactivo B; para ello elegimos los experimentos 2 y 3, que son en los que se mantiene constante la concentración de A.

- Experimento 2:

$$v = k [A]^n [B]^m \rightarrow 10,8 \cdot 10^{-3} = k (0,4)^n \cdot (0,2)^m$$

- Experimento 3:

$$v = k [A]^n [B]^m \rightarrow 21,6 \cdot 10^{-3} = k (0,4)^n \cdot (0,4)^m$$

Dividimos ambas expresiones:

$$\frac{21,6 \cdot 10^{-3}}{10,8 \cdot 10^{-3}} = \frac{k (0,4)^n \cdot (0,4)^m}{k (0,4)^n \cdot (0,2)^m}$$

Operando: $2 = 2^n \rightarrow n = 1$.

La reacción será de orden 1 respecto al reactivo B.

La expresión de la ley de velocidades será: $v = k [A][B]$.

Para calcular la constante, la despejamos de la ecuación de velocidad, elegimos los datos de un experimento cualquiera, por ejemplo, el experimento 2, y sustituimos los datos en esta expresión.

$$v = k [A][B] \rightarrow k = \frac{v}{[A][B]} \rightarrow$$

$$\rightarrow k = \frac{10,8 \cdot 10^{-3}}{0,4 \cdot 0,2} \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = 0,135 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}^1 \cdot \text{s}^{-1}$$

- 32. La ley de velocidad para la reacción: $X + Y \rightarrow$ productos es de primer orden, tanto respecto de X como de Y. Cuando la concentración de X es de $0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ y la de Y es de $0,75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, la velocidad de reacción es de $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.**

Calcule:

- El valor de la constante de velocidad de la reacción.**
- La velocidad de la reacción cuando las concentraciones de X e Y son $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.**

(C. Valenciana, 2006)

- Según los datos:

$$v = v [X][Y] \rightarrow k = \frac{v}{[X][Y]} \rightarrow$$

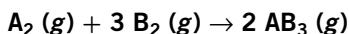
$$\rightarrow k = \frac{4,2 \cdot 10^{-3}}{0,15 \cdot 0,75} \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = 0,0373 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

- Sustituyendo ahora los datos en la ecuación de velocidad:

$$v = k [X][Y] \rightarrow$$

$$\rightarrow v = 0,0373 \cdot 0,5 \cdot 0,5 = 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

33. La reacción:



se produce en un recipiente cerrado en unas condiciones

en las que la velocidad obedece a la ecuación: $v = k[\text{A}_2][\text{B}_2]^3$.

Duplicando las concentraciones de A y B, manteniendo el resto de concentraciones constantes, ¿qué variación sufrirá la velocidad de la reacción?

La nueva velocidad valdrá:

$$v' = k (2[\text{A}_2]) \cdot (2[\text{B}_2])^3 = 2 \cdot 2^3 \cdot k [\text{A}_2][\text{B}_2] = 16 \cdot v$$

La velocidad será 16 veces mayor.

34. En la siguiente reacción: $\text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3 (\text{g})$, el nitrógeno está reaccionando a una velocidad de 0,3 M/min.

a) Calcule la velocidad a la que está desapareciendo el hidrógeno y la velocidad a la que se está formando el amoníaco.

b) Con los datos de que se dispone, ¿podría proponer valores adecuados para x e y en la expresión $v = [\text{N}_2]^x \cdot [\text{H}_2]^y$ o necesitaría alguna otra información?

(La Rioja, 2007)

a) La expresión de la velocidad es:

$$v = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

El enunciado del problema nos indica que la velocidad

de reacción del nitrógeno es 0,3 M/min; luego: $\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = 0,3$.

Por lo que la velocidad de desaparición del hidrógeno será:

$$-\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} \rightarrow \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = 3 \cdot 0,3 \rightarrow v(\text{H}_2) = 0,9 \text{ M/min}$$

De igual manera calculamos la velocidad de formación del amoníaco:

$$-\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} \rightarrow \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = 2 \cdot 0,3 \rightarrow v(\text{NH}_3) = 0,6 \text{ M/min}$$

No se han tenido en cuenta los signos negativos, ya que estos solo indican la desaparición de los reactivos.

b) Los datos de órdenes parciales han de obtenerse experimentalmente o conociendo el mecanismo por el que transcurre la reacción. Con los datos que tenemos no podemos conocer los valores de x e y .

35. En la reacción de primer orden $A \rightarrow \text{productos}$, $[A] = 0,816 \text{ M}$ inicialmente y $[A] = 0,632 \text{ M}$ transcurridos 16,0 min.

- ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad?
- ¿Cuál es la vida media de esta reacción?
- ¿Cuánto tiempo debe pasar para que $[A] = 0,235 \text{ M}$?
- ¿Cuál será el valor de $[A]$ transcurridas 2,5 h?

a) En primer lugar calculamos la velocidad de la reacción:

$$v = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{0,632 \text{ M} - 0,816 \text{ M}}{16 \text{ min}} = -0,0115 \text{ M/min}$$

El signo menos indica que el reactivo está desapareciendo.

Al ser una reacción de primer orden: $v = k[A]$. Para calcular k con los datos de los que disponemos necesitamos la expresión integrada de la ecuación de velocidad:

$$\begin{aligned} v &= k[A] \rightarrow \\ \rightarrow \frac{d[A]}{dt} &= k[A] \rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt \rightarrow \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k \cdot t \rightarrow \\ \rightarrow \ln \frac{0,632 \text{ M}}{0,816 \text{ M}} &= -k \cdot 16 \text{ min} \rightarrow k = 0,0160 \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

b) Al ser una reacción de primer orden:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} = \frac{0,693}{0,0160 \text{ min}^{-1}} = 43,3 \text{ min}$$

c) De nuevo necesitamos la expresión integrada de la ecuación de velocidad:

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k \cdot t \rightarrow \ln \frac{0,235}{0,816} = -0,0160 \cdot t \rightarrow t = 77,8 \text{ min}$$

d) Con la misma expresión anterior:

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k \cdot t \rightarrow \ln \frac{[A]_t}{0,816} = -0,0160 \cdot 2,5 \cdot 60 \rightarrow [A]_t = 0,074 \text{ M}$$

36. En la reacción $3 A + 2 B \rightarrow 5 C$ a una determinada temperatura:

- Expresar la ecuación de velocidad de reacción en función del reactivo A y del producto C. Indique sus unidades.
- La ecuación cinética para esta reacción es $v = k[A][B]^2$. Indique el orden total de la reacción, los órdenes parciales y las unidades de la constante cinética k .

(La Rioja, 2005)

a) La expresión de la velocidad será:

$$v = -\frac{1}{3} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{5} \frac{d[C]}{dt}$$

Las unidades de velocidad son: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

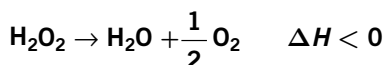
b) Es una reacción de orden 1 respecto a A y de orden 2 respecto a B.

El orden total será: orden total = 1 + 2 = 3.

Dada la ecuación de velocidad, las unidades de la constante serán:

$$v = k[A][B]^2 \rightarrow k = \frac{v}{[A][B]^2} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}} = \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

37. El agua oxigenada (peróxido de hidrógeno) se descompone muy lentamente a temperatura ambiente, pero si se añade una pizca de MnO_2 se descompone rápidamente de acuerdo con la reacción:

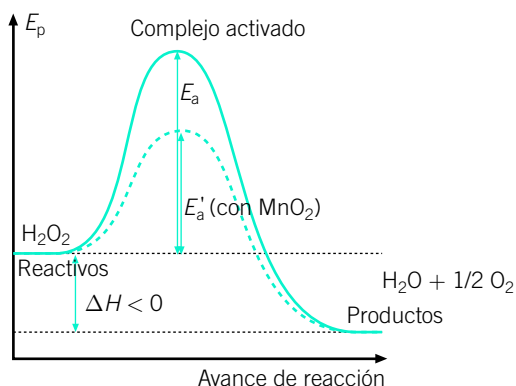


Se pide:

- a) Dibujar un diagrama que represente la variación de energía con el transcurso de la reacción y que incluya los reactivos, productos y complejo activado, la energía de activación y la variación de entalpía.
b) Explicar la función del MnO_2 en esta reacción.

(P. Asturias, 2006)

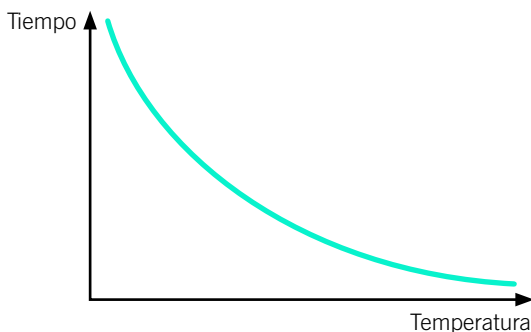
- a) En la gráfica observamos todos los elementos que nos pide el enunciado, además de la reacción en presencia de MnO_2 .



- b) En presencia de MnO_2 la velocidad de reacción aumenta; por tanto, esta sustancia estará actuando como catalizador.

38. Un aumento de la temperatura provoca un aumento de la velocidad de las reacciones químicas. Dibuja el perfil de la gráfica tiempo/temperatura que represente este aumento.

Al aumentar la temperatura, aumenta la velocidad y, por tanto, disminuye el tiempo en el que transcurre la reacción. Según la ecuación de Arrhenius, $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$, sabemos que esta variación es exponencial; por tanto, la gráfica será del tipo:



39. Indica cuáles de las siguientes afirmaciones sobre los catalizadores son ciertas:

- a) Modifican ΔH de la reacción.
- b) Aumentan la velocidad de la reacción.
- c) Disminuyen la energía de activación de la reacción.
- d) Se consumen durante la reacción.

(Castilla-La Mancha, 2007)

- a) Falsa. Los catalizadores no afectan a la energía, ni de reactivos ni de productos, por lo que tampoco afectan a la entalpía de reacción.
- b) Verdadera. Los catalizadores proporcionan un camino alternativo por el que transcurre la reacción, con una energía de activación menor, lo que hace que aumente la velocidad de la reacción.
- c) Verdadera. Tal y como se ha explicado en el apartado b).
- d) Falsa. Los catalizadores no se consumen durante la reacción; se regeneran constantemente.

40. La reacción en fase gaseosa $2A + B \rightarrow 3C$ es una reacción elemental y, por tanto, de orden 2 respecto de A y de orden 1 respecto de B.

- a) Formula la expresión para la ecuación de velocidad.
- b) Indica las unidades de la velocidad de reacción y de la constante cinética.
- c) Justifica cómo afecta a la velocidad de reacción un aumento de la temperatura a volumen constante.
- d) Justifica cómo afecta a la velocidad de reacción un aumento del volumen a temperatura constante.

(C. Madrid, 2006)

- a) Al ser de orden 2 respecto a A y de orden 1 respecto a B, su ecuación de velocidad será: $v = k [A]^2 [B]$.
- b) Las unidades de la velocidad de reacción, al ser una variación de concentración en función del tiempo, son: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.
Según la ecuación de velocidad, las unidades de la constante de velocidad son:

$$v = k [A]^2 [B] \rightarrow k = \frac{v}{[A]^2 [B]} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}} = \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

- c) Al aumentar la temperatura a volumen constante, aumenta la energía cinética de los reactivos, aumentando así la frecuencia de los choques y, con ello, la velocidad de reacción.
Esta dependencia se refleja en la ecuación de Arrhenius: $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$.
- d) Al aumentar el volumen a temperatura constante, disminuye la concentración de reactivos y disminuirá la velocidad.
Visto de otro modo, al aumentar el volumen disminuirá la frecuencia de los choques y, con ello, la velocidad.

41.

Indica las palabras que faltan en el siguiente texto:

«Los catalizadores pueden producir una ...(1)... de la energía de activación de las reacciones en las que intervienen provocando así un aumento en la ...(2)... de la reacción. Los catalizadores no modifican la energía de los reactivos ni de los ...(3)...; por tanto, no hacen variar la ...(4)... de la reacción».

(Castilla-La Mancha, 2006)

Los catalizadores pueden producir una **disminución** de la energía de activación de las reacciones en las que intervienen provocando así un aumento en la **velocidad** de la reacción. Los catalizadores no modifican la energía de los reactivos ni de los **productos**; por tanto, no hacen variar la **entalpía** de la reacción.

42.

Para la reacción en fase gaseosa ideal: $A + B \rightarrow C + D$ cuya ecuación cinética o «ley de velocidad» es $v = k[A]$, indique cómo varía la velocidad de reacción:

- a) Al disminuir al volumen del sistema a la mitad.
- b) Al variar las concentraciones de los productos, sin modificar el volumen del sistema.
- c) Al utilizar un catalizador.
- d) Al aumentar la temperatura.

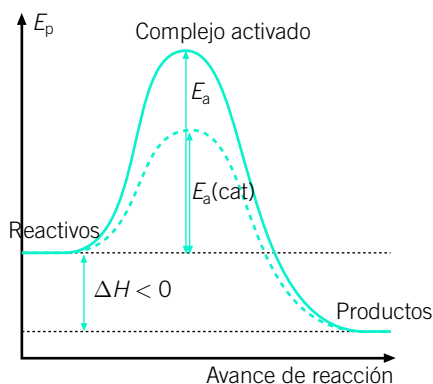
(C. Madrid, 2003)

- a) Al disminuir el volumen a la mitad, la concentración aumentará el doble, y la velocidad, también.
- b) Si no varía el volumen total, no variará la velocidad, ya que la velocidad de reacción no depende de la concentración de los productos, tal y como se indica en la ecuación de la velocidad.
- c) Los catalizadores proporcionan un camino alternativo por el que transcurre la reacción, con una energía de activación menor, lo que hace que aumente la velocidad de reacción.
- d) Al aumentar la temperatura, aumenta la energía cinética de los reactivos, aumentando así la frecuencia de los choques y, con ello, la velocidad de reacción. Esta dependencia se refleja en la ecuación de Arrhenius: $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$.

43. Describe e ilustra con un diagrama energético de qué manera afecta la presencia de un catalizador a la velocidad de una reacción.

(Castilla-La Mancha, 2005)

Los catalizadores proporcionan un camino alternativo, por el que transcurre la reacción, con una energía de activación menor, lo que hace que aumenten la velocidad de reacción.



Esta situación se refleja en el diagrama energético de una reacción exotérmica, presentando la reacción en ausencia de catalizador con trazo continuo y en presencia de catalizador con trazo discontinuo. Vemos cómo el catalizador disminuye la energía de activación, pero no afecta a la entalpía de la reacción.

44. Explique, razonadamente, la influencia existente entre la velocidad de reacción y los factores siguientes:

- a) Presencia de catalizadores.
- b) Variación de la concentración de los reactivos.
- c) Variación de la temperatura.

(Castilla y León, 2006)

- a) Los catalizadores proporcionan un camino alternativo por el que transcurre la reacción, con una energía de activación menor, lo que hace que aumente la velocidad de reacción.
- b) Al aumentar la concentración de reactivos, aumenta la frecuencia de los choques entre ellos y aumenta la velocidad de reacción.
- c) Al aumentar la temperatura, aumenta la energía cinética de los reactivos, aumentando así la frecuencia de los choques y, con ello, la velocidad de reacción. Esta dependencia se refleja en la ecuación de Arrhenius: $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$.

45. Para la reacción química en fase gaseosa $2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$ se ha encontrado que la velocidad de reacción viene dada por $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$.

- a) Indique cuál es el significado del símbolo k .**
- b) Indique razonadamente cuál sería el orden de reacción.**
- c) Explique cómo influirá la temperatura sobre la velocidad.**

(R. Murcia, 2007)

- a) A la constante k se la denomina constante de velocidad de la reacción. Su valor depende de la propia reacción, de la temperatura y de la posible presencia de un catalizador.
- b) La reacción es de orden 1 respecto a N_2O_5 . Por tanto, será una reacción de orden 1.
- c) Al aumentar la temperatura, aumenta la energía cinética de los reactivos, aumentando así la frecuencia de los choques y, con ello, la velocidad de reacción. Esta dependencia se refleja en la ecuación de Arrhenius: $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$.

46. La velocidad de reacción $\text{A} + 2 \text{B} \rightarrow \text{C}$ en fase gaseosa solo depende de la temperatura y de la concentración de A, de tal manera que si se duplica la concentración de A la velocidad de reacción también se duplica.

- a) Justifique para qué reactivo cambia más deprisa la concentración.**
- b) Indique los órdenes parciales respecto de A y B, y escriba la ecuación cinética.**
- c) Indique las unidades de la velocidad de reacción y de la constante cinética.**
- d) Justifique cómo afecta a la velocidad de reacción una disminución de volumen a temperatura constante.**

(C. Madrid, 2006)

a) La expresión de la velocidad de reacción es:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$$

Según esto, será el reactivo B el que cambie más deprisa su concentración; en concreto, al doble que A y que C.

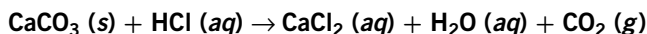
b) El enunciado nos dice que la velocidad solo depende de la concentración de A, por lo que será de orden cero respecto a B. En cuanto a A, nos dicen que al duplicar su concentración se duplica la velocidad, por lo que será de orden 1 respecto a A. La ecuación de velocidad será, por tanto: $v = k[A]$.

c) Las unidades de velocidad son: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Para las unidades de la constante utilizamos la ecuación de velocidad:

$$v = k[A] \rightarrow k = \frac{v}{[A]} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \text{s}^{-1}$$

d) Al disminuir el volumen a temperatura constante, aumenta la concentración de reactivos y aumentará la velocidad. Visto de otro modo, al disminuir el volumen aumentará la frecuencia de los choques y, con ello, la velocidad.

47. Utilizando como ejemplo la reacción:



discuta de forma cualitativa diferentes maneras que persigan aumentar la velocidad de reacción.

(C. F. Navarra, 2007)

La velocidad de reacción se puede aumentar:

- Aumentando la concentración de los reactivos. Esta solución no es muy útil desde un punto de vista práctico, ya que supone un consumo en exceso de reactivos.
- Aumentando la temperatura, lo que aumentaría la energía cinética de los reactivos, aumentando la frecuencia de colisiones y, con ello, la velocidad. Esta solución es útil siempre y cuando la reacción no sea exotérmica, ya que un aumento de temperatura desplazaría el equilibrio hacia la formación de reactivos.
- La presencia de catalizadores también aumenta la velocidad de reacción. Esta solución es la más útil a nivel industrial, aunque tiene como inconveniente el elevado precio de algunos catalizadores.

100

Equilibrio químico

PRESENTACIÓN

- Para que los alumnos entiendan la importancia del equilibrio químico es conveniente plantearles el siguiente problema: las industrias del sector químico necesitan saber si una reacción concreta va a tener lugar con un rendimiento lo suficientemente alto como para ser técnicamente viable y económicamente rentable antes de llevarla a cabo. Para ello es imprescindible conocer cómo se pueden modificar los factores que influyen en dicho equilibrio, de forma que mediante la correcta elección de las condiciones experimentales se vea aumentado el rendimiento.
- La segunda parte del tema está dedicada a los equilibrios heterogéneos, que están presentes en muchos fenómenos de modelado del relieve (tanto la erosión como la formación de estructuras del tipo de las estalactitas y las estalagmitas), reacciones que tienen lugar a nivel bioquímico (formación de las estructuras esqueléticas, dientes, etc.), enfermedades que implican la precipitación de sales, como es el caso de los cálculos renales, etc.

OBJETIVOS

- Enunciar las características fundamentales de los procesos químicos reversibles.
- Deducir la expresión de K_c , K_p y K_x para equilibrios homogéneos y heterogéneos.
- Adquirir el concepto de grado de disociación y relacionarlo con las constantes de equilibrio.
- Comprender la relación entre K_p y ΔG y utilizarla para realizar cálculos.
- Entender el principio de Le Châtelier y aplicarlo para predecir la evolución de un sistema en equilibrio.
- Comprender el concepto de solubilidad y expresar correctamente su valor en distintas unidades.
- Identificar los factores que influyen en la solubilidad de los compuestos iónicos y razonar su influencia.
- Conocer las reglas de solubilidad de los principales compuestos iónicos.
- Predecir la posible precipitación de determinadas sustancias al mezclar dos disoluciones.
- Interpretar correctamente el efecto del ion común en los equilibrios de solubilidad.

CONTENIDOS

Conceptos

- Definición de equilibrio químico. Explicación cinética y termodinámica del equilibrio. Equilibrios homogéneos y heterogéneos.
- Expresión de las constantes de equilibrio: K_c y K_p . Relación entre ambas. Grado de disociación.
- Factores que modifican el equilibrio: principio de Le Châtelier. Modificación de la concentración de reactivos o productos, de la temperatura de la reacción y de la presión total o el volumen del sistema. Adición de un catalizador.
- Equilibrios heterogéneos. Expresión de K_c y K_p . Reacciones de precipitación. Solubilidad. Producto de solubilidad. Efecto ion común y efecto salino. Influencia del pH sobre el equilibrio.
- Proceso Haber-Bosch.

Procedimientos, destrezas y habilidades

- Aplicación de la ley de acción de masas a equilibrios homogéneos.
- Realización de cálculos de K_c y K_p a partir de las concentraciones en el equilibrio.
- Establecimiento de la relación entre K_c y K_p .
- Obtención de concentraciones en el equilibrio a partir de las concentraciones iniciales, la constante de equilibrio y α .
- Predicción de la evolución de sistemas en equilibrio tras una alteración, según el principio de Le Châtelier.
- Realización de cálculos de solubilidad en diferentes unidades.
- Predicción del efecto de determinados factores sobre la solubilidad de los compuestos.
- Identificación de compuestos solubles en agua.
- Establecimiento de la relación entre K_{ps} y la solubilidad de los iones.
- Justificación del orden de precipitación de cada ion en el supuesto de precipitación fraccionada.
- Predicción de la evolución de sistemas en equilibrio al adicionar un ion común.

Actitudes

- Comprensión del equilibrio químico como una «demostración» más de la tendencia universal de los sistemas físicos a alcanzar el estado de mínima energía.
- Valoración de la importancia de la optimización del rendimiento de un proceso industrial.
- Reconocimiento de la importancia del factor humano e industrial en la alteración del medio ambiente.
- Reconocimiento de la importancia de los equilibrios heterogéneos a nivel biológico, industrial y medioambiental.
- Toma de conciencia del efecto de la lluvia ácida sobre los materiales calizos.

EDUCACIÓN EN VALORES

1. Educación ambiental

En relación con la solubilidad de las sustancias, se debe hacer tomar conciencia a los alumnos del efecto perjudicial que tiene el vertido de aguas calientes en los ríos por parte de las centrales térmicas y nucleares. Este hecho aumenta la temperatura del agua, disminuyendo la solubilidad del oxígeno en ella, y pone en peligro la vida de todos los organismos acuáticos.

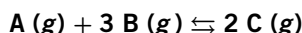
2. Educación para la salud

Es interesante que los alumnos conozcan la relación entre la formación de la caries dental y la precipitación y disolución de sales en determinadas condiciones de pH. Esto favorecerá que mejoren sus hábitos para prevenir su aparición.

CRITERIOS DE EVALUACIÓN

1. Determinar las constantes de equilibrio K_c y K_p y realizar cálculos relacionados con ellas.
2. Determinar el sentido del desplazamiento de un sistema por análisis de Q (cociente de reacción).
3. Calcular el valor de K_p conocido el de K_c , y viceversa.
4. Realizar cálculos de ΔG a partir de K_p , y viceversa.
5. Deducir la evolución de un sistema en equilibrio al modificar P , T o la concentración.
6. Predecir las condiciones óptimas para obtener una sustancia determinada en una reacción reversible y aplicarlo al proceso de Haber-Bosch de síntesis del amoníaco.
7. Calcular la solubilidad de diferentes sales y expresarla en las unidades más habituales.
8. Predecir el efecto de T , U_R y el calor de hidratación sobre la solubilidad de las sustancias.
9. Clasificar determinados compuestos iónicos como solubles o insolubles.
10. Deducir si se producirá la precipitación de una determinada especie en función de su K_{ps} .
11. Comprender la influencia del efecto ion común sobre la solubilidad de los compuestos iónicos.

1. En un recipiente de 10 litros de capacidad se introducen 2 moles del compuesto A y 1 mol del compuesto B. Se calienta a 300 °C y se establece el siguiente equilibrio:



Cuando se alcanza el equilibrio, el número de moles de B es igual al de C. Calcule:

- a) El número de moles de cada componente de la mezcla.
b) El valor de la constante K_c a esa temperatura.

Dato: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(Andalucía, 2006)

En el equilibrio tendremos:

Sustancias		$\text{A (g)} + 3 \text{ B (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ C (g)}$		
Moles	Iniciales	2,00	1,00	0
	Reaccionan	$-x$	$-3x$	$2x$
	En el equilibrio	$2,00 - x$	$1,00 - 3x$	$2x$
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{2,00 - x}{10}$	$\frac{1,00 - 3x}{10}$	$\frac{2x}{10}$

Se cumple que $n(\text{B}) = n(\text{C})$. Por tanto:

$$1,00 - 3x = 2x \rightarrow x = 0,2 \text{ mol}$$

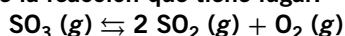
- a) Según lo anterior:

- $n(\text{A}) = 2 - x = 1,8 \text{ mol}$
- $n(\text{C}) = 2x = 0,4 \text{ mol}$
- $n(\text{B}) = 1 - 3x = 0,4$

b) $K_c = \frac{[\text{C}]^2}{[\text{A}] \cdot [\text{B}]^3}$. Sustituyendo los datos:

$$K_c = \frac{[\text{C}]^2}{[\text{A}] \cdot [\text{B}]^3} = \frac{\left(\frac{0,4}{10}\right)^2}{\frac{1,8}{10} \cdot \left(\frac{0,4}{10}\right)^3} = 138,9$$

2. En un recipiente de 3 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, se introducen 0,04 moles de $\text{SO}_3(\text{g})$ y se calienta a 900 K en presencia de un catalizador de Pt. Una vez alcanzado el equilibrio, se encuentra que hay presentes 0,028 moles de $\text{SO}_3(\text{g})$ como consecuencia de la reacción que tiene lugar:



Calcular K_c .

Dato: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

(P. Asturias, 2007)

En el equilibrio tendremos:

	Sustancias	$\text{SO}_3(g) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g)$		
Moles	Iniciales	0,04	0	0
	Reaccionan	$-x$	$2x$	x
	En el equilibrio	$0,04 - x$	$2x$	x
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{0,04 - x}{3}$	$\frac{2x}{3}$	$\frac{x}{3}$

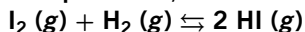
Se cumple que en el equilibrio hay 0,028 moles de SO_3 ;
luego:

$$0,04 - x = 0,028 \rightarrow x = 0,012 \text{ mol}$$

Utilizamos la expresión de K_c y sustituimos los datos:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]} = \frac{\left(\frac{0,024}{3}\right)^2 \cdot \frac{0,012}{3}}{\frac{0,028}{3}} = 2,74 \cdot 10^{-5}$$

3. Una mezcla gaseosa de 1 L, constituida inicialmente por 7,94 mol de hidrógeno y 5,30 mol de yodo, se calienta a 445 °C, con lo que se forman en el equilibrio 9,52 mol de HI según la reacción:



- Calcula razonadamente el valor de la constante de equilibrio a dicha temperatura.
- Si hubiésemos partido de 4 mol de hidrógeno gas y 2 mol de yodo gas, ¿cuántos mol de yoduro de hidrógeno habría en el equilibrio?
Razona tus respuestas.

(País Vasco, 2007)

a) En el equilibrio tendremos:

	Sustancias	$\text{I}_2(g) + \text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(g)$		
Moles	Iniciales	5,30	7,94	0
	Reaccionan	$-x$	$-x$	$2x$
	En el equilibrio	$5,30 - x$	$7,94 - x$	$2x$
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{5,30 - x}{1}$	$\frac{7,94 - x}{1}$	$\frac{2x}{1}$

En el enunciado nos dicen que en el equilibrio hay 9,52 moles de HI; luego:

$$2x = 9,52 \rightarrow x = 4,76 \text{ mol}$$

Equilibrio químico

Según la expresión de K_c y sustituyendo valores:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{\left(\frac{9,52}{1}\right)^2}{\frac{0,54}{1} \cdot \frac{3,18}{1}} = 52,78$$

b) En el nuevo equilibrio tendremos:

	Sustancias	$\text{I}_2 (\text{g})$	$+$	$\text{H}_2 (\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{ HI} (\text{g})$
Moles	Iniciales	4		2		0
	Reaccionan	$-x$		$-x$		$2x$
	En el equilibrio	$4 - x$		$2 - x$		$2x$
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{4 - x}{1}$		$\frac{2 - x}{1}$		$\frac{2x}{1}$

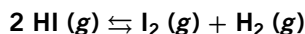
Sustituyendo en la constante:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2] \cdot [\text{H}_2]} \rightarrow 52,78 = \frac{\left(\frac{2x}{1}\right)^2}{\frac{4 - x}{1} \cdot \frac{2 - x}{1}}$$

Resolvemos la ecuación de segundo grado, obteniendo dos posibles valores: $x_1 = 4,62$ y $x_2 = 1,9$. Está claro que el único posible es $x_2 = 1,9$. Según esto, los moles de HI en el equilibrio serán:

$$n(\text{HI}) = 2x = 3,8 \text{ mol}$$

4. En un recipiente cerrado y vacío de 200 mL se introducen 2,56 g de yoduro de hidrógeno. Se eleva la temperatura a 400 °C y se alcanza el equilibrio:



El valor de K_c para este equilibrio a 400 °C es 0,017. Calcular:

- a) La presión total en el equilibrio.
b) Los gramos de yoduro de hidrógeno en el equilibrio.

Datos: masas atómicas: H = 1; I = 127;

$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(Cantabria, 2005)

En primer lugar calculamos los moles de HI que corresponden a 2,56 g, teniendo en cuenta que la masa molecular es: $Mm(\text{HI}) = 128 \text{ g/mol}$:

$$n = \frac{m}{Mm} = \frac{2,56 \text{ g}}{128 \text{ g/mol}} = 0,02 \text{ mol}$$

En el equilibrio tendremos:

	Sustancias	$2 \text{ HI (g)} \rightleftharpoons \text{I}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$		
Moles	Iniciales	0,02	0	0
	Reaccionan	$-2x$	x	x
	En el equilibrio	$0,02 - 2x$	x	x
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{0,02 - 2x}{0,2}$	$\frac{x}{0,2}$	$\frac{x}{0,2}$

Sustituyendo en la expresión de la constante de equilibrio y resolviendo la ecuación de segundo grado obtenemos:

$$K_c = \frac{[\text{I}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{HI}]^2} \rightarrow 0,017 = \frac{\frac{x}{0,2} \cdot \frac{x}{0,2}}{\frac{0,02 - 2x}{0,2}^2} \rightarrow x = 4,52 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

El número total de moles será:

$$n_T = (0,02 - 2x) + x + x = 0,02$$

a) Para calcular la presión total utilizamos la ecuación de los gases ideales:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow$$

$$\rightarrow P_T = \frac{n_T \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,02 \cdot 0,082 \cdot (400 + 273)}{0,2} = 5,5 \text{ atm}$$

b) Los moles de HI en el equilibrio serán:

$$n(\text{HI}) = 0,02 - 2x = 0,02 - 2 \cdot 4,52 \cdot 10^{-3} = 0,011 \text{ mol}$$

Para hallar la masa:

$$n = \frac{m}{Mm} \rightarrow m = n \cdot Mm = 0,011 \text{ mol} \cdot 128 \text{ g/mol} \rightarrow m = 1,4 \text{ g}$$

5. Para el equilibrio $\text{H}_2 \text{ (g)} + \text{CO}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O (g)} + \text{CO (g)}$, $K_c = 4,40$ a 2000 K . Si se introducen simultáneamente $1,00 \text{ mol}$ de H_2 , $1,00 \text{ mol}$ de CO_2 y $1,00 \text{ mol}$ de H_2O en un recipiente de $4,68 \text{ litros}$ a 2000 K , determine la composición de todas las sustancias presentes en el equilibrio final. (Aragón, 2007)

En el equilibrio tendremos:

	Sustancias	$\text{H}_2 \text{ (g)} + \text{CO}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O (g)} + \text{CO (g)}$			
Moles	Iniciales	1,00	1,00	1,00	0
	Reaccionan	$-x$	$-x$	x	x
	En el equilibrio	$1,00 - x$	$1,00 - x$	$1,00 + x$	x
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{1,00 - x}{4,68}$	$\frac{1,00 - x}{4,68}$	$\frac{1,00 + x}{4,68}$	$\frac{x}{4,68}$

Equilibrio químico

Sustituyendo en la expresión de la constante de equilibrio y resolviendo la ecuación de segundo grado obtenemos:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CO}]}{[\text{H}_2] \cdot [\text{CO}_2]} \rightarrow 4,40 = \frac{\frac{1,00 + x}{4,68} \cdot \frac{x}{4,68}}{\frac{1,00 - x}{4,68} \cdot \frac{1,00 - x}{4,68}} \rightarrow$$

$$\rightarrow x = 0,55 \text{ mol}$$

Utilizando el valor hallado de x calculamos los moles de todas las especies en el equilibrio:

- $n(\text{H}_2) = n(\text{CO}_2) = 1,00 - x = 0,45 \text{ mol}$
- $n(\text{H}_2\text{O}) = 1,00 + x = 1,55 \text{ mol} \rightarrow n(\text{CO}) = 0,55 \text{ mol}$

6. En un matraz de 5 litros se introduce una mezcla de 0,92 moles de N_2 y 0,51 mol de O_2 . Se calienta la mezcla hasta 2200 K, estableciéndose el equilibrio: $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g})$. Teniendo en cuenta que en estas condiciones reacciona el 1,09 % del nitrógeno inicial (con el oxígeno correspondiente), calcula:
- La concentración de todos los compuestos en el equilibrio a 2200 K.
 - El valor de la constante de equilibrio K_c .

(Castilla-La Mancha, 2006)

El problema nos dice que $\alpha = 0,0109$, respecto al nitrógeno inicial. En el equilibrio tendremos:

	Sustancias	$\text{N}_2(\text{g})$	+	$\text{O}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{NO}(\text{g})$
Moles	Iniciales	0,92		0,51		0
	Reaccionan	$-0,92\alpha$		$-0,92\alpha$		$2 \cdot 0,92\alpha$
	En el equilibrio	$0,92 \cdot (1 - \alpha)$		$0,51 - 0,92\alpha$		$2 \cdot 0,92\alpha$
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{0,92 \cdot (1 - \alpha)}{5}$		$\frac{0,51 - 0,92\alpha}{5}$		$\frac{2 \cdot 0,92\alpha}{5}$

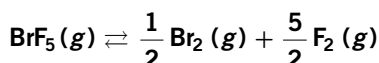
- a) Sustituyendo el valor del grado de disociación calculamos la concentración de todas las especies en el equilibrio:

- $[\text{N}_2] = \frac{0,92 \cdot (1 - \alpha)}{5} = \frac{0,92 \cdot (1 - 0,0109)}{5} = 0,182 \text{ M}$
- $[\text{O}_2] = \frac{0,51 - 0,92\alpha}{5} = \frac{0,51 - 0,92 \cdot 0,0109}{5} = 0,1 \text{ M}$
- $[\text{NO}] = \frac{2 \cdot 0,92\alpha}{5} = \frac{2 \cdot 0,92 \cdot 0,0109}{5} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

b) Según la expresión de K_c y sustituyendo valores:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2]} = \frac{(4 \cdot 10^{-3})^2}{0,182 \cdot 0,1} = 8,79 \cdot 10^{-4}$$

7. Una muestra de 0,10 moles de BrF_5 se introduce en un recipiente de 10 litros que, una vez cerrado, se calienta a 1500°C estableciéndose el siguiente equilibrio:



Cuando se alcanza el equilibrio la presión total es de 2,46 atmósferas. Calcule:

- a) El grado de disociación del BrF_5 .
b) El valor de la constante de equilibrio K_c .

(Castilla y León, 2005)

En el equilibrio tendremos:

	Sustancias	$\text{BrF}_5(g)$	$\rightleftharpoons$	$\frac{1}{2} \text{Br}_2(g)$	$+$	$\frac{5}{2} \text{F}_2(g)$
Moles	Iniciales	0,1		0		0
	Reaccionan	$-0,1\alpha$		$1/2 \cdot 0,1\alpha$		$5/2 \cdot 0,1\alpha$
	En el equilibrio	$0,1 \cdot (1 - \alpha)$		$1/2 \cdot 0,1\alpha$		$5/2 \cdot 0,1\alpha$
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{0,1 \cdot (1 - \alpha)}{10}$		$\frac{1/2 \cdot 0,1\alpha}{10}$		$\frac{5/2 \cdot 0,1\alpha}{10}$

Los moles totales serán:

$$n_T = (0,1 - 0,1\alpha) + 0,05\alpha + 0,25\alpha = 0,1 + 0,2\alpha$$

- a) Para calcular el grado de disociación calculamos los moles totales a través de la ecuación de los gases ideales:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow n_T = \frac{P_T \cdot V}{R \cdot T} = \frac{2,46 \cdot 10}{0,082 \cdot (1500 + 273)} = 0,169 \text{ mol}$$

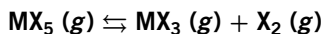
$$n_T = 0,1 + 0,2\alpha \rightarrow \alpha = \frac{n_T - 0,1}{0,2} = \frac{0,169 - 0,1}{0,2} = 0,35$$

- b) Calculamos las concentraciones de las especies en el equilibrio y sustituimos en la expresión de la constante de equilibrio:

- $[\text{Br}_2] = 1,75 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
- $[\text{F}_2] = 8,75 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
- $[\text{BrF}_5] = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

$$K_c = \frac{[\text{Br}_2]^{1/2} \cdot [\text{F}_2]^{5/2}}{[\text{BrF}_5]} = \frac{(1,75 \cdot 10^{-3})^{1/2} \cdot (8,75 \cdot 10^{-3})^{5/2}}{6,5 \cdot 10^{-3}} = 1,8 \cdot 10^{-7}$$

8. Considérese el siguiente sistema en equilibrio:



A 200 °C K_c vale 0,022. En un momento dado las concentraciones de las sustancias presentes son: $[\text{MX}_5] = 0,04 \text{ M}$, $[\text{MX}_3] = 0,40 \text{ M}$ y $[\text{X}_2] = 0,20 \text{ M}$.

Razone si, en esas condiciones, el sistema está en equilibrio. En el caso en que no estuviera en equilibrio, ¿cómo evolucionaría para alcanzarlo?

(Andalucía, 2006)

Calculamos el cociente de reacción en las condiciones del enunciado:

$$Q_c = \frac{[\text{MX}_3] \cdot [\text{X}_2]}{[\text{MX}_5]} = \frac{0,4 \cdot 0,2}{0,04} = 2$$

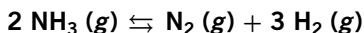
$Q_c > K_c$: el sistema no está en equilibrio. Al haber mayor concentración de productos que en el equilibrio, la reacción evolucionará hacia la izquierda para alcanzarlo.

9. Si en una mezcla de reacción el valor del cociente de reacción es mayor que el valor de la constante de equilibrio, indica razonadamente si la reacción se producirá hacia la derecha o hacia la izquierda (tomando como referencia la ecuación química representativa de la misma).

(Castilla-La Mancha, 2007)

Al igual que en el problema anterior, $Q_c > K_c$: el sistema no está en equilibrio. Al haber mayor concentración de productos que en el equilibrio, la reacción evolucionará hacia la izquierda para alcanzarlo y compensar el exceso de productos.

10. A 400 °C el amoníaco se encuentra disociado un 40 % en nitrógeno e hidrógeno cuando la presión del sistema es de 710 mm Hg. Calcular para el equilibrio:



- a) Las presiones parciales de cada especie en el equilibrio, cuando la cantidad inicial de NH_3 es de 4 mol.

- b) K_p .

(Extremadura, 2006)

En primer lugar expresamos la presión en atmósferas:

$$P = 710 \text{ mmHg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 0,93 \text{ atm}$$

En el equilibrio tendremos:

	Sustancias	$2 \text{ NH}_3 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{ H}_2 (\text{g})$		
Moles	Iniciales	4	0	0
	Reaccionan	$-2 \cdot 4\alpha$	4α	$3 \cdot 4\alpha$
	En el equilibrio	$4 \cdot (1 - 2\alpha)$	4α	12α

Los moles totales serán:

$$n_T = 4 \cdot (1 - 2\alpha) + 4\alpha + 12\alpha = 4 \cdot (1 + 2\alpha)$$

a) Sustituimos el valor de α en las expresiones de las presiones parciales:

$$\bullet P_{\text{NH}_3} = \chi_{\text{NH}_3} \cdot P_T = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_T} \cdot P_T = \frac{4 \cdot (1 - 2\alpha)}{4 \cdot (1 + 2\alpha)} \cdot P_T \rightarrow$$

$$\rightarrow P_{\text{NH}_3} = \frac{1 - 2 \cdot 0,4}{1 + 2 \cdot 0,4} \cdot 0,93 = 0,1 \text{ atm}$$

$$\bullet P_{\text{N}_2} = \chi_{\text{N}_2} \cdot P_T = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_T} \cdot P_T = \frac{4\alpha}{4 \cdot (1 + 2\alpha)} \cdot P_T \rightarrow$$

$$\rightarrow P_{\text{N}_2} = \frac{0,4}{1 + 2 \cdot 0,4} \cdot 0,93 = 0,2 \text{ atm}$$

$$\bullet P_{\text{H}_2} = \chi_{\text{H}_2} \cdot P_T = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_T} \cdot P_T = \frac{12\alpha}{4 \cdot (1 + 2\alpha)} \cdot P_T \rightarrow$$

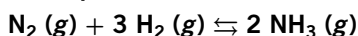
$$\rightarrow P_{\text{H}_2} = \frac{3 \cdot 0,4}{1 + 2 \cdot 0,4} \cdot 0,93 = 0,62 \text{ atm}$$

b) Sustituimos los datos de las presiones parciales en la expresión de K_p :

$$K_p = \frac{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2} \rightarrow$$

$$\rightarrow K_p = \frac{0,2 \cdot 0,62^3}{0,1^2} = 4,8$$

11. En un recipiente de 10,0 litros se introduce una mezcla de 4,0 moles de nitrógeno y 12,0 moles de hidrógeno. Se eleva la temperatura hasta 100 K estableciéndose el equilibrio:



En ese instante se observa que hay 0,8 moles de amoníaco.

a) Calcula el valor de K_c .

b) Calcula el valor de K_p y la presión total.

(País Vasco, 2006)

Equilibrio químico

En el nuevo equilibrio tendremos:

Sustancias		$\text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3 (\text{g})$		
Moles	Iniciales	4,0	12,0	0
	Reaccionan	$-x$	$-3x$	$2x$
	En el equilibrio	$4,0 - x$	$12 - 3x$	$2x$
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{4,0 - x}{10}$	$\frac{12 - 3x}{10}$	$\frac{2x}{10}$

En el enunciado del problema nos dicen que hay 0,8 mol de NH_3 en el equilibrio; luego:

$$2x = 0,8 \rightarrow x = 0,4 \text{ mol}$$

a) Según la expresión de K_c y sustituyendo valores:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{\left(\frac{0,8}{10}\right)^2}{\frac{4 - 0,4}{10} \cdot \left(\frac{12 - 3 \cdot 0,4}{10}\right)^3} = 0,0141$$

b) Según la relación entre K_p y K_c , hallamos el valor de la primera teniendo en cuenta que $\Delta n = -2$:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} \rightarrow K_p = 0,0141 \cdot (0,082 \cdot 100)^{-2} = 2,097 \cdot 10^{-4}$$

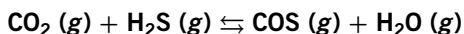
Para hallar la presión total, en primer lugar calculamos los moles totales en el equilibrio y a continuación aplicamos la ecuación de los gases ideales:

$$n_T = (4 - x) + (12 - 3x) + 2x = 4 - 0,4 + 12 - 1,2 + 0,8 = 15,2 \text{ mol}$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow$$

$$\rightarrow P_T = \frac{n_T \cdot R \cdot T}{V} = \frac{15,2 \cdot 0,082 \cdot 100}{10} = 12,46 \text{ atm}$$

12. El CO_2 reacciona rápidamente con H_2S a altas temperaturas según la reacción:



En un experimento se colocaron 4,4 g de CO_2 en una vasija de 2,5 L a 337 °C y una cantidad suficiente de H_2S para que la presión total, una vez alcanzado el equilibrio, fuese de 10 atm. Sabiendo que en la mezcla final, una vez alcanzado el equilibrio, había 0,01 mol de agua:

a) Determine el número de moles de cada especie presente en el equilibrio.

b) Calcule la constante de equilibrio K_p .

(Aragón, 2007)

Calculamos los moles de CO_2 que se corresponden con 4,4 g teniendo en cuenta que $Mm(\text{CO}_2) = 44 \text{ g/mol}$.

$$n = \frac{m}{Mm} = \frac{4,4 \text{ g}}{44 \text{ g/mol}} = 0,1 \text{ mol}$$

En el equilibrio tendremos:

	Sustancias	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{COS}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$			
Moles	Iniciales	0,1	y	0	0
	Reaccionan	-x	-x	x	x
	En el equilibrio	0,1 - x	y - x	x	x

En el enunciado nos dicen que en el equilibrio hay 0,01 mol de agua, luego $x = 0,01 \text{ mol}$.

a) En primer lugar calculamos los moles totales:

$$\begin{aligned} n_T &= (0,1 - x) + (y - x) + x + x = \\ &= 0,1 - 0,01 + y - 0,01 + 0,01 + 0,01 = 0,1 + y \end{aligned}$$

A través de la ley de los gases calculamos los moles totales en el equilibrio, teniendo en cuenta que la presión total en el equilibrio es 10 atm.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow n_T = \frac{P_T \cdot V}{R \cdot T} = \frac{10 \cdot 2,5}{0,082 \cdot (337 + 273)} = 0,5 \text{ mol}$$

$$n_T = 0,1 + y \rightarrow 0,5 = 0,1 + y \rightarrow y = 0,4 \text{ mol}$$

Conocido el valor de y, calculamos los moles de todas las especies en el equilibrio:

- $n(\text{CO}_2) = 0,1 - x = 0,1 - 0,01 = 0,09 \text{ mol}$
- $n(\text{H}_2\text{S}) = y - x = 0,4 - 0,01 = 0,39 \text{ mol}$
- $n(\text{COS}) = n(\text{H}_2\text{O}) = x = 0,01 \text{ mol}$

b) Para calcular K_p , primero hallamos la presión parcial de todas las especies en el equilibrio:

$$\bullet P_{\text{CO}_2} = \chi_{\text{CO}_2} \cdot P_T = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_T} \cdot P_T \rightarrow P_{\text{CO}_2} = \frac{0,09}{0,5} \cdot 10 = 1,8 \text{ atm}$$

$$\bullet P_{\text{H}_2\text{S}} = \chi_{\text{H}_2\text{S}} \cdot P_T = \frac{n_{\text{H}_2\text{S}}}{n_T} \cdot P_T \rightarrow P_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{0,39}{0,5} \cdot 10 = 7,8 \text{ atm}$$

$$\bullet P_{\text{COS}} = \chi_{\text{COS}} \cdot P_T = \frac{n_{\text{COS}}}{n_T} \cdot P_T \rightarrow P_{\text{COS}} = \frac{0,01}{0,5} \cdot 10 = 0,2 \text{ atm}$$

Sustituyendo en la expresión de K_p ($P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{COS}}$):

$$K_p = \frac{P_{\text{COS}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}}} \rightarrow K_p = \frac{0,2 \cdot 0,2}{1,8 \cdot 7,8} = 2,85 \cdot 10^{-3}$$

13. En un matraz se introducen inicialmente 9,2 g de tetraóxido de dinitrógeno (N_2O_4) a 25 °C, con lo que dicho compuesto se disocia en dióxido de nitrógeno (NO_2) según el equilibrio: $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (\text{g})$. Sabiendo que la constante de equilibrio, K_p , vale 0,142 a dicha temperatura y que la presión total en el equilibrio es de 1,2 atmósferas, calcular:
- El grado de disociación.
 - Las presiones parciales de cada uno de los gases en el equilibrio.
 - El valor de K_c .

Datos: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

masas atómicas: $\text{N} = 14$; $\text{O} = 16$.

(Canarias, 2006)

Calculamos los moles de N_2O_4 que se corresponden con 9,2 g teniendo en cuenta que $Mm(\text{N}_2\text{O}_4) = 92 \text{ g/mol}$.

$$n = \frac{m}{Mm} = \frac{9,2 \text{ g}}{92 \text{ g/mol}} = 0,1 \text{ mol}$$

En el equilibrio tendremos:

	Sustancias	$\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{NO}_2 (\text{g})$
Moles	Iniciales	0,1		0
	Reaccionan	$-0,1\alpha$		$2 \cdot 0,1\alpha$
	En el equilibrio	$0,1 \cdot (1 - \alpha)$		$0,2\alpha$

Los moles totales serán:

$$n_T = (0,1 - 0,1\alpha) + 0,2\alpha = 0,1 \cdot (1 + \alpha)$$

- a) Teniendo en cuenta que $P_T = 1,2 \text{ atm}$, obtenemos las expresiones de las presiones parciales de ambas especies:

$$\begin{aligned} \bullet P_{\text{N}_2\text{O}_4} &= \chi_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot P_T = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{n_T} \cdot P_T \rightarrow \\ \rightarrow P_{\text{N}_2\text{O}_4} &= \frac{0,1 \cdot (1 - \alpha)}{0,1 \cdot (1 + \alpha)} \cdot 1,2 = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \cdot 1,2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bullet P_{\text{NO}_2} &= \chi_{\text{NO}_2} \cdot P_T = \frac{n_{\text{NO}_2}}{n_T} \cdot P_T \rightarrow \\ \rightarrow P_{\text{NO}_2} &= \frac{0,2\alpha}{0,1 \cdot (1 + \alpha)} \cdot 1,2 = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} \cdot 1,2 \end{aligned}$$

Sustituimos las presiones parciales en la expresión de K_p y resolvemos la ecuación de segundo grado, obteniendo el valor del grado de disociación:

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} \rightarrow 0,142 = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1 + \alpha} \cdot 1,2 \right)^2}{\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \cdot 1,2} \rightarrow \alpha = 0,17$$

b) Conocido el valor de α sustituimos en las expresiones de las presiones parciales:

$$\bullet P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \cdot 1,2 = \frac{1 - 0,17}{1 + 0,17} \cdot 1,2 = 0,85 \text{ atm}$$

$$\bullet P_{\text{NO}_2} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} \cdot 1,2 = \frac{2 \cdot 0,17}{1 + 0,17} \cdot 1,2 = 0,35 \text{ atm}$$

c) Según la relación entre K_p y K_c , hallamos el valor de K_c , teniendo en cuenta que $\Delta n = 1$:

$$K_c = K_p \cdot (RT)^{-\Delta n} \rightarrow \\ \rightarrow K_c = 0,142 \cdot [0,082 \cdot (25 + 273)]^{-1} = 5,81 \cdot 10^{-3}$$

14. El producto de solubilidad del bromuro de plata a 25 °C es de $4,6 \cdot 10^{-13}$. Calcule los g de AgBr que habrá disueltos en 500 mL de disolución saturada de AgBr a esa temperatura.

Masas atómicas: Na = 23; Ag = 108; Br = 80.

(La Rioja, 2006)

Según la estequiometría de la reacción:

	AgBr (s) $\rightleftharpoons$ Ag ⁺ (aq) + Br ⁻ (aq)		
Moles		s	s

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-] \rightarrow K_{ps} = s^2 \rightarrow s = \sqrt{K_{ps}}$$

Sustituyendo el valor del producto de solubilidad:

$$s = \sqrt{4,6 \cdot 10^{-13}} \rightarrow s = 6,78 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Calculamos la masa de AgBr disuelto en medio litro de disolución teniendo en cuenta el valor de la solubilidad, la masa molecular

$Mm(\text{AgBr}) = 188 \text{ g/mol}$ y utilizando factores de conversión:

$$m(\text{AgBr}) = 6,78 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol AgBr}}{1 \cancel{\text{L}}} \cdot \frac{188 \text{ g AgBr}}{1 \cancel{\text{mol AgBr}}} \cdot 0,5 \cancel{\text{L}} = \\ = 6,37 \cdot 10^{-5} \text{ g AgBr}$$

15. Calcule el producto de solubilidad del cloruro de plomo (II) sabiendo que su solubilidad en 100 mL de agua a 20 °C es 0,99 g.

Datos: masas atómicas: Pb = 207,19; Cl = 35,5.

(C. F. Navarra, 2006)

En primer lugar calculamos la solubilidad en mol/L teniendo en cuenta que $Mm(\text{PbCl}_2) = 278,19 \text{ g/mol}$:

$$s = \frac{0,99 \text{ g PbCl}_2}{100 \cancel{\text{mL}}} \cdot \frac{1000 \cancel{\text{mL}}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol PbCl}_2}{278,19 \text{ g PbCl}_2} = 0,036 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Equilibrio químico

Según la estequiometría de la reacción:

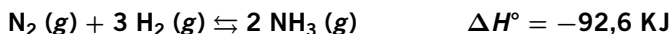
	$\text{PbCl}_2 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{Cl}^- (\text{aq})$		
Moles		s	$2s$

$$K_{\text{ps}} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 \rightarrow K_{\text{ps}} = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

Sustituyendo el valor de la solubilidad:

$$K_{\text{ps}} = 4s^3 = 4 \cdot (0,036)^3 = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

16. En el proceso Haber-Bosch para la síntesis de amoníaco tiene lugar la reacción en fase gaseosa siguiente:



- a) Explique cómo deben variar la presión, el volumen y la temperatura para que el equilibrio se desplace hacia la formación de amoníaco.
b) Comente las condiciones reales de obtención del compuesto en la industria.

(Castilla y León, 2005)

- a) Al tratarse de una reacción donde disminuyen los moles gaseosos, un aumento de presión favorecerá el desplazamiento hacia la formación de amoníaco.

Una disminución de volumen provocará un aumento de concentración y también desplazará el equilibrio hacia donde existan menos moles gaseosos; es decir, hacia la formación de amoníaco.

Una disminución de temperatura favorece el sentido en que la reacción es exotérmica. La reacción es exotérmica, por lo que al disminuir la temperatura favoreceremos la síntesis del amoníaco.

- b) Ver páginas de teoría en el libro.

17. En la siguiente reacción: $\text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3 (\text{g})$, la constante de este equilibrio a 500 K es $0,9 \text{ M}^{-2}$. Sabemos que en un recipiente de 2 L hay 1 mol de nitrógeno, 3 mol de hidrógeno y 1 mol de amoníaco. ¿Estará el sistema en equilibrio en esas condiciones?

(La Rioja, 2007)

Calculamos el cociente de reacción en las condiciones del enunciado:

$$Q_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{\left(\frac{1}{2}\right)^2}{\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{3}{2}\right)^3} = 0,148$$

$Q_c > K_c$: el sistema no está en equilibrio. Al haber menor concentración de productos que en el equilibrio, la reacción evolucionará hacia la derecha para alcanzarlo.

18. La reacción: $\text{CO (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{ (g)} + \text{CO}_2\text{ (g)}$ tiene una constante K_c de 8,25 a 900 °C. En un recipiente de 25 litros se mezclan 10 mol de CO y 5 mol de H₂O a 900 °C. Calcule en el equilibrio:

a) Las concentraciones de todos los compuestos.

b) La presión total de la mezcla.

Dato: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

(Canarias, 2007)

En el equilibrio tendremos:

	Sustancias	$\text{CO (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{ (g)} + \text{CO}_2\text{ (g)}$			
Moles	Iniciales	10	5	0	0
	Reaccionan	-x	-x	x	x
	En el equilibrio	10 - x	5 - x	x	x
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{10 - x}{25}$	$\frac{5 - x}{25}$	$\frac{x}{25}$	$\frac{x}{25}$

- a) Sustituimos en la expresión de K_c y resolviendo la ecuación de segundo grado hallamos el valor de x:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{CO}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \rightarrow 8,25 = \frac{\frac{x}{25} \cdot \frac{x}{25}}{\frac{10 - x}{25} \cdot \frac{5 - x}{25}} \rightarrow x = 4,54 \text{ mol}$$

Conocido el valor de x, calculamos las concentraciones de todas las especies en el equilibrio:

- $[\text{CO}] = \frac{10 - x}{25} = \frac{10 - 4,54}{25} = 0,218 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $[\text{H}_2\text{O}] = \frac{5 - x}{25} = \frac{5 - 4,54}{25} = 0,018 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = \frac{x}{25} = \frac{4,54}{25} = 0,18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- b) Calculamos los moles totales y, a través de la ecuación de los gases ideales, la presión total:

$$n_T = (10 - x) + (5 - x) + x + x = 15 \text{ mol}$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow$$

$$\rightarrow P_T = \frac{n_T \cdot R \cdot T}{V} = \frac{15 \cdot 0,082 \cdot (900 + 273)}{25} = 57,7 \text{ atm}$$

19. Para el proceso $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, la constante de equilibrio a 760 K vale $K_c = 33,3$. Si se inyectan simultáneamente 1,50 g de PCl_5 y 15,0 g de PCl_3 en un recipiente de 36,3 cm³, calcula las concentraciones de todas las sustancias en el equilibrio a esa temperatura.

Masas molares: $M(\text{P}) = 31,0 \text{ g/mol}$; $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g/mol}$.

(Aragón, 2006)

En primer lugar calculamos los moles que se corresponden con 1,50 g de PCl_5 y 15,0 g de PCl_3 sabiendo que $Mm(\text{PCl}_5) = 208,5 \text{ g/mol}$ y $Mm(\text{PCl}_3) = 137,5 \text{ g/mol}$.

$$n = \frac{m}{Mm} \rightarrow \begin{cases} n(\text{PCl}_5) = \frac{1,5 \text{ g}}{208,5 \text{ g/mol}} = 7,19 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ n(\text{PCl}_3) = \frac{15 \text{ g}}{137,5 \text{ g/mol}} = 0,109 \text{ mol} \end{cases}$$

En el equilibrio tendremos:

	Sustancias	$\text{PCl}_5(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
Moles	Iniciales	$7,19 \cdot 10^{-3}$		0
	Reaccionan	$-x$		x
	En el equilibrio	$7,19 \cdot 10^{-3} - x$		$0,109 + x$
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{7,19 \cdot 10^{-3} - x}{0,0363}$		$\frac{0,109 + x}{0,0363}$

Sustituimos en la expresión de K_c y tras resolver la ecuación de segundo grado obtenemos el valor de x :

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} \rightarrow 33,3 = \frac{\frac{0,109 + x}{0,0363} \cdot \frac{x}{0,0363}}{\frac{7,19 \cdot 10^{-3} - x}{0,0363}} \rightarrow$$

$$\rightarrow x = 6,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Sustituimos el valor de x para calcular las concentraciones de todas las especies en el equilibrio:

- $[\text{PCl}_5] = \frac{7,19 \cdot 10^{-3} - x}{0,0363} = \frac{7,19 \cdot 10^{-3} - 6,54 \cdot 10^{-3}}{0,0363} = 0,018 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $[\text{PCl}_3] = \frac{0,109 + x}{0,0363} = \frac{0,109 + 6,54 \cdot 10^{-3}}{0,0363} = 3,18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $[\text{Cl}_2] = \frac{x}{0,0363} = \frac{6,54 \cdot 10^{-3}}{0,0363} = 0,18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

20. El hidrógeno y el yodo reaccionan según el siguiente equilibrio:
 $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$. En un matraz de 1 litro se introducen inicialmente 200 g de yodo y 6 g de hidrógeno. Después de cerrar el matraz y calentar hasta 300 K para alcanzar el equilibrio, quedan 4,46 g de hidrógeno. Calcula:

a) Los moles de cada especie en el equilibrio.

b) K_c y K_p a esa temperatura.

Datos: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;

masas atómicas: $\text{I} = 127$; $\text{H} = 1$.

(Castilla-La Mancha, 2005)

- a) En primer lugar calculamos los moles iniciales que se corresponden con 200 g de I_2 y 6 g de H_2 sabiendo que $Mm(\text{I}_2) = 254 \text{ g/mol}$ y $Mm(\text{H}_2) = 2 \text{ g/mol}$.

$$n = \frac{m}{Mm} \rightarrow \begin{cases} n(\text{I}_2) = \frac{200 \text{ g}}{254 \text{ g/mol}} = 0,79 \text{ mol} \\ n(\text{H}_2) = \frac{6 \text{ g}}{2 \text{ g/mol}} = 3 \text{ mol} \end{cases}$$

En el equilibrio tendremos:

	Sustancias	$\text{I}_2(\text{g})$	$+$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{HI}(\text{g})$
Moles	Iniciales	0,79		3		0
	Reaccionan	$-x$		$-x$		$2x$
	En el equilibrio	$0,79 - x$		$3 - x$		$2x$
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{0,79 - x}{1}$		$\frac{3 - x}{1}$		$\frac{2x}{1}$

El enunciado nos dice que en el equilibrio nos encontramos con 4,46 g de H_2 . Hallamos los moles que se corresponden con ellos:

$$n = \frac{m}{M} \rightarrow n(\text{H}_2) = \frac{4,46 \text{ g}}{2 \text{ g/mol}} = 2,23 \text{ mol}$$

Por tanto:

$$3 - x = 2,23 \rightarrow x = 0,77 \text{ mol}$$

Sustituimos el valor de x para calcular los moles de cada especie en el equilibrio:

- $n(\text{I}_2) = 0,79 - x = 0,79 - 0,77 = 0,02 \text{ mol}$
- $n(\text{H}_2) = 3 - x = 3 - 0,77 = 2,23 \text{ mol}$
- $n(\text{HI}) = 2x = 2 \cdot 0,77 = 1,54 \text{ mol}$

Equilibrio químico

b) Sustituimos los valores en la expresión de K_c .

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[I_2] \cdot [H_2]} = \frac{1,54^2}{0,02 \cdot 2,23} = 53,17$$

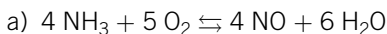
Para hallar K_p utilizamos la expresión que relaciona K_c y K_p .

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$$

Como $\Delta n = 0$, $K_p = K_c = 53,17$.

- 21. El amoníaco reacciona a 298 K con oxígeno molecular y se oxida a monóxido de nitrógeno y agua, siendo su entalpía de reacción negativa.**
- Formule la ecuación química correspondiente con coeficientes estequiométricos enteros.
 - Escriba la expresión de la constante de equilibrio K_c .
 - Razone cómo se modificará el equilibrio al aumentar la presión total a 298 K si son todos los compuestos gaseosos a excepción del H_2O , que se encuentra en estado líquido.
 - Explique razonadamente cómo se podría aumentar el valor de la constante de equilibrio.

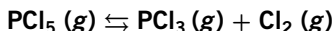
(C. Madrid, 2006)



b) $K_c = \frac{[H_2O]^6 \cdot [NO]^4}{[NH_3]^4 \cdot [O_2]^5}$

- c) Al aumentar la presión, disminuye el volumen, aumentando así la concentración. El equilibrio se desplazará hacia donde hay menos moles gaseosos para compensar este aumento. En este caso hay 9 moles gaseosos en los reactivos y 4 moles en los productos, por lo que se desplazará hacia la formación de productos.
- d) Modificando la temperatura, que es el único factor que influye en K_c . Al ser una reacción exotérmica, K_c aumentará si disminuimos la temperatura, ya que se desplazará el equilibrio hacia la formación de productos.

- 22. Al calentar pentacloruro de fósforo a 250 °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, de una atmósfera, calcule:

- El número de moles de PCl_5 iniciales.
- La constante K_p a esa temperatura.

Dato: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(Andalucía, 2006)

a) En el equilibrio tendremos:

	Sustancias	$\text{PCl}_5 (\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{PCl}_3 (\text{g})$	+	$\text{Cl}_2 (\text{g})$
Moles	Iniciales	n_0		0		0
	Reaccionan	$-n_0 \cdot \alpha$		$n_0 \cdot \alpha$		$n_0 \cdot \alpha$
	En el equilibrio	$n_0 \cdot (1 - \alpha)$		$n_0 \cdot \alpha$		$n_0 \cdot \alpha$

Los moles totales serán:

$$n_T = n_0 \cdot (1 - \alpha) + n_0 \cdot \alpha + n_0 \cdot \alpha = n_0 \cdot (1 + \alpha)$$

Calculamos su valor a través de la ecuación de los gases ideales:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow$$

$$\rightarrow n_T = \frac{P_T \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \cdot 1}{0,082 \cdot (250 + 273)} = 0,023 \text{ mol}$$

Sustituyendo este valor en la expresión anterior:

$$n_T = n_0 \cdot (1 + \alpha) \rightarrow 0,023 = n_0 \cdot (1 + 0,8) \rightarrow n_0 = 0,013 \text{ mol}$$

b) En primer lugar calculamos las presiones parciales en el equilibrio:

$$\bullet P_{\text{PCl}_5} = \chi_{\text{PCl}_5} \cdot P_T = \frac{n_{\text{PCl}_5}}{n_T} \cdot P_T \rightarrow$$

$$\rightarrow P_{\text{PCl}_5} = \frac{\cancel{n_0} \cdot (1 - \alpha)}{\cancel{n_0} \cdot (1 + \alpha)} \cdot P_T = \frac{1 - 0,8}{1 + 0,8} \cdot 1 = 0,11 \text{ atm}$$

$$\bullet P_{\text{PCl}_3} = \chi_{\text{PCl}_3} \cdot P_T = \frac{n_{\text{PCl}_3}}{n_T} \cdot P_T \rightarrow$$

$$\rightarrow P_{\text{PCl}_3} = P_{\text{Cl}_2} = \frac{\cancel{n_0} \cdot \alpha}{\cancel{n_0} \cdot (1 + \alpha)} \cdot P_T = \frac{0,8}{1 + 0,8} \cdot 1 = 0,44 \text{ atm}$$

Sustituyendo en la expresión de K_p

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_5} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_3}} \rightarrow K_p = \frac{0,44 \cdot 0,44}{0,11} = 1,76$$

23. En un recipiente de 5 L se introducen 2,0 mol de $\text{PCl}_5 (\text{g})$ y 1,0 mol de $\text{PCl}_3 (\text{g})$. La temperatura se eleva a 250 °C, estableciéndose el siguiente equilibrio:



Sabiendo que K_c para la reacción a esa misma temperatura vale 0,042, se pregunta:

- Calcular la concentración de Cl_2 en el equilibrio.
- Calcular el valor de K_p a esa misma temperatura.
- Calcular el porcentaje (%) de disociación alcanzado por el PCl_5 .

Dato: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

(P. Asturias, 2006)

En el equilibrio tendremos:

	Sustancias	$\text{PCl}_5 (\text{g}) \rightarrow \text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$		
Moles	Iniciales	2	1	0
	Reaccionan	$-x$	x	x
	En el equilibrio	$2 - x$	$1 + x$	x
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{2 - x}{5}$	$\frac{1 + x}{5}$	$\frac{x}{5}$

Sustituimos en la expresión de K_c y, tras resolver la ecuación de segundo grado, obtenemos el valor de x :

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} \rightarrow 0,042 = \frac{\frac{1+x}{5} \cdot \frac{x}{5}}{\frac{2-x}{5}} \rightarrow x = 0,28 \text{ mol}$$

- a) Utilizamos el valor de x para hallar la concentración de cloro en el equilibrio:

$$[\text{Cl}_2] = \frac{x}{5} = \frac{0,28}{5} = 0,056 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- b) Para hallar K_p utilizamos la expresión que relaciona K_c y K_p , teniendo en cuenta que $\Delta n = 1$.

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \rightarrow \\ \rightarrow K_p = 0,042 \cdot [0,082 \cdot (250 + 273)]^1 = 1,8$$

- c) Y entonces:

$$\alpha = \frac{x}{n_0} = \frac{0,28}{2} = 0,14$$

El PCl_5 se disociará en un 14 %.

24. En un recipiente de 1,5 litros se introducen 3 mol de pentacloruro de fósforo (PCl_5). Cuando se alcanza el equilibrio a 390 K, el pentacloruro de fósforo se ha disociado un 60 %, según el siguiente equilibrio:



Calcular:

- Las concentraciones de cada una de las especies en equilibrio.
- K_c .
- K_p .

(Canarias, 2005)

En el equilibrio tendremos:

	Sustancias	$\text{PCl}_5 (\text{g}) \rightarrow \text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$		
Moles	Iniciales	3	0	0
	Reaccionan	-3α	3α	3α
	En el equilibrio	$3 - 3\alpha$	3α	3α
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{3 \cdot (1 - \alpha)}{1,5}$	$\frac{3\alpha}{1,5}$	$\frac{3\alpha}{1,5}$

a) Para hallar las concentraciones en el equilibrio sustituimos los valores de α :

$$\bullet [\text{PCl}_5] = \frac{3 \cdot (1 - \alpha)}{1,5} = \frac{3 \cdot (1 - 0,6)}{1,5} = 0,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\bullet [\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = \frac{3\alpha}{1,5} = \frac{3 \cdot 0,6}{1,5} = 1,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

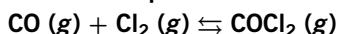
b) Sustituimos en la expresión de K_c :

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} \rightarrow K_c = \frac{1,2 \cdot 1,2}{0,8} = 1,8$$

c) Para hallar K_p utilizamos la expresión que relaciona K_c y K_p , teniendo en cuenta que $\Delta n = 1$.

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \rightarrow K_p = 1,8 \cdot (0,082 \cdot 390)^1 = 57,6$$

25. En un recipiente cerrado y vacío de 10 litros se introducen 1,12 g de monóxido de carbono y 2,84 g de cloro. Se eleva la temperatura a 525 °C y, cuando se alcanza el equilibrio:



la presión total es de 328 mm Hg. Calcular:

a) La constante K_c para este equilibrio a 525 °C.

b) La constante K_p para este equilibrio a 525 °C.

c) Los gramos de cloro en el equilibrio.

Datos: masas atómicas: C = 12; O = 16; Cl = 35,5;

$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

(Cantabria, 2005)

En primer lugar calculamos los moles iniciales que se corresponden con 1,12 g de CO y 2,84 g de Cl_2 sabiendo que $Mm(\text{CO}) = 28 \text{ g/mol}$ y $Mm(\text{Cl}_2) = 71 \text{ g/mol}$.

$$n = \frac{m}{Mm} \rightarrow \begin{cases} n(\text{CO}) = \frac{1,12 \text{ g}}{28 \text{ g/mol}} = 0,04 \text{ mol} \\ n(\text{Cl}_2) = \frac{2,84 \text{ g}}{71 \text{ g/mol}} = 0,04 \text{ mol} \end{cases}$$

Equilibrio químico

En el equilibrio tendremos:

	Sustancias	CO (g)	+ Cl ₂ (g)	⇌ COCl ₂ (g)
Moles	Iniciales	0,04	0,04	0
	Reaccionan	-x	-x	x
	En el equilibrio	0,04 - x	0,04 - x	x
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{0,04 - x}{10}$	$\frac{0,04 - x}{10}$	$\frac{x}{10}$

Los moles totales serán:

$$n_T = (0,04 - x) + (0,04 - x) + x = 0,08 - x$$

Calculamos su valor a través de la ecuación de los gases ideales, teniendo en cuenta que:

$$P_T = 328 \text{ mmHg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 0,43 \text{ atm}$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow$$

$$\rightarrow n_T = \frac{P_T \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0,43 \cdot 10}{0,082 \cdot (525 + 273)} = 0,066 \text{ mol}$$

Sustituyendo este valor en la expresión anterior:

$$n_T = 0,08 - x \rightarrow 0,066 = 0,08 - x \rightarrow$$

$$\rightarrow x = 0,014 \text{ mol}$$

a) Sustituimos los valores en la expresión de K_c :

$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]} = \frac{\frac{x}{10}}{\frac{0,04 - x}{10} \cdot \frac{0,04 - x}{10}} = \frac{\frac{0,014}{10}}{\left(\frac{0,04 - 0,014}{10}\right)^2} = 207,1$$

b) Para hallar K_p utilizamos la expresión que relaciona K_c y K_p , teniendo en cuenta que $\Delta n = -1$.

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \rightarrow$$

$$\rightarrow K_p = 207,1 \cdot [0,082 \cdot (525 + 273)]^{-1} = 3,16$$

c) Los moles de Cl₂ en el equilibrio son:

$$n(\text{Cl}_2) = 0,04 - 0,014 = 0,026 \text{ mol}$$

$$n = \frac{m}{Mm} \rightarrow m = n \cdot Mm = 0,026 \text{ mol} \cdot 71 \text{ g/mol} = 1,846 \text{ g Cl}_2$$

26. Sea el equilibrio a 720 °C: $\text{SO}_3 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g})$.

Si a una presión total de 0,25 atm el trióxido de azufre se encuentra disociado en un 69 %, calcula: a) las presiones parciales de cada gas en el equilibrio; b) los valores de K_p y K_c .

Dato: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

(Castilla-La Mancha, 2007)

En el equilibrio tendremos:

	Sustancias	$\text{SO}_3 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2 (\text{g}) + 1/2 \text{O}_2 (\text{g})$		
Moles	Iniciales	n_0	0	0
	Reaccionan	$-n_0 \cdot \alpha$	$n_0 \cdot \alpha$	$1/2 \cdot n_0 \cdot \alpha$
	En el equilibrio	$n_0 \cdot (1 - \alpha)$	$n_0 \cdot \alpha$	$1/2 \cdot n_0 \cdot \alpha$

Los moles totales serán:

$$n_T = n_0 \cdot (1 - \alpha) + n_0 \cdot \alpha + \frac{1}{2} \cdot n_0 \cdot \alpha = n_0 \cdot \left(1 + \frac{1}{2} \alpha\right)$$

a) Calculamos las presiones parciales en el equilibrio:

$$\begin{aligned} \bullet P_{\text{SO}_3} &= \chi_{\text{SO}_3} \cdot P_T = \frac{n_{\text{SO}_3}}{n_T} \cdot P_T \rightarrow P_{\text{SO}_3} = \frac{n_0 \cdot (1 - \alpha)}{n_0 \cdot (1 + 1/2 \alpha)} \cdot P_T = \\ &= \frac{1 - 0,69}{1 + 1/2 \cdot 0,69} \cdot 0,25 = 0,058 \text{ atm} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bullet P_{\text{SO}_2} &= \chi_{\text{SO}_2} \cdot P_T = \frac{n_{\text{SO}_2}}{n_T} \cdot P_T \rightarrow P_{\text{SO}_2} = \frac{n_0 \cdot \alpha}{n_0 \cdot (1 + 1/2 \cdot \alpha)} \cdot P_T = \\ &= \frac{0,69}{1 + 1/2 \cdot 0,69} \cdot 0,25 = 0,128 \text{ atm} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bullet P_{\text{O}_2} &= \chi_{\text{O}_2} \cdot P_T = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_T} \cdot P_T \rightarrow P_{\text{O}_2} = \frac{1/2 \cdot n_0 \cdot \alpha}{n_0 \cdot (1 + 1/2 \cdot \alpha)} \cdot P_T = \\ &= \frac{1/2 \cdot 0,69}{1 + 1/2 \cdot 0,69} \cdot 0,25 = 0,064 \text{ atm} \end{aligned}$$

b) Sustituyendo en la expresión de K_p :

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{P_{\text{SO}_3}} \rightarrow K_p = \frac{0,128 \cdot (0,064)^{1/2}}{0,058} = 0,56$$

Según la relación entre K_p y K_c , hallamos el valor de K_c teniendo en cuenta que $\Delta n = 0,5$:

$$\begin{aligned} K_c &= K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n} \rightarrow \\ \rightarrow K_c &= 0,56 \cdot [0,082 \cdot (720 + 273)]^{-0,5} = 0,062 \end{aligned}$$

27. Una mezcla gaseosa está constituida inicialmente por 7,9 moles de hidrógeno y 5,3 moles de yodo en estado vapor. Se calienta hasta 450 °C y se llega al equilibrio habiéndose formado 9,52 moles de HI. Calcule la constante de equilibrio a 450 °C de la reacción:
- $$\text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI} (\text{g}).$$

(Castilla y León, 2005)

En el equilibrio tendremos:

	Sustancias	$\text{I}_2 (\text{g})$	+	$\text{H}_2 (\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{HI} (\text{g})$
Moles	Iniciales	7,90		5,3		0
	Reaccionan	$-x$		$-x$		$2x$
	En el equilibrio	$7,9 - x$		$5,3 - x$		$2x$
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{7,9 - x}{5}$		$\frac{5,3 - x}{5}$		$\frac{2x}{5}$

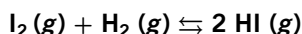
En el enunciado nos dicen que en el equilibrio hay 9,52 moles de HI; luego:

$$2x = 9,52 \rightarrow x = 4,76 \text{ mol}$$

Según la expresión de K_c y sustituyendo valores:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{\left(\frac{9,52}{5}\right)^2}{\frac{7,9 - 4,76}{5} \cdot \frac{5,3 - 4,76}{5}} = 5,61$$

28. El yodo reacciona con el hidrógeno según la siguiente ecuación:



El análisis de una mezcla gaseosa de $\text{I}_2 (\text{g})$, $\text{H}_2 (\text{g})$, $\text{HI} (\text{g})$, contenida en un recipiente de 1 L a 227 °C, donde se ha alcanzado el equilibrio, dio el siguiente resultado: $2,21 \cdot 10^{-3}$ mol de HI; $1,46 \cdot 10^{-3}$ mol de I_2 y $2,09 \cdot 10^{-3}$ mol de H_2 .

- ¿Cuál es la presión de cada uno de los gases en el equilibrio a 227 °C, y la presión total en el interior del recipiente?
- Escriba la expresión de la constante de equilibrio K_p para la reacción indicada y calcule su valor numérico.

Datos: masas atómicas: H = 1; I = 126,9;
 $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

(C. Valenciana, 2007)

- En primer lugar calculamos los moles totales en el equilibrio:

$$n_T = 2,21 \cdot 10^{-3} + 1,46 \cdot 10^{-3} + 2,09 \cdot 10^{-3} = 5,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

A través de la ecuación de los gases ideales calculamos la presión total:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow$$

$$\rightarrow P_T = \frac{n_T \cdot R \cdot T}{V} = \frac{5,76 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot (227 + 273)}{1} = 0,236 \text{ atm}$$

Conocidos los moles totales y la presión total, calculamos las presiones parciales de cada gas:

$$\bullet P_{I_2} = \chi_{I_2} \cdot P_T = \frac{n_{I_2}}{n_T} \cdot P_T \rightarrow$$

$$\rightarrow P_{I_2} = \frac{1,46 \cdot 10^{-3}}{5,76 \cdot 10^{-3}} \cdot 0,236 = 0,0598 \text{ atm}$$

$$\bullet P_{H_2} = \chi_{H_2} \cdot P_T = \frac{n_{H_2}}{n_T} \cdot P_T \rightarrow$$

$$\rightarrow P_{H_2} = \frac{2,09 \cdot 10^{-3}}{5,76 \cdot 10^{-3}} \cdot 0,236 = 0,0856 \text{ atm}$$

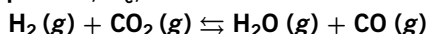
$$\bullet P_{HI} = \chi_{HI} \cdot P_T = \frac{n_{HI}}{n_T} \cdot P_T \rightarrow$$

$$\rightarrow P_{HI} = \frac{2,21 \cdot 10^{-3}}{5,76 \cdot 10^{-3}} \cdot 0,236 = 0,0905 \text{ atm}$$

$$\text{b) } K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{I_2} \cdot P_{H_2}}. \text{ Sustituyendo valores:}$$

$$K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{I_2} \cdot P_{H_2}} = \frac{0,0905^2}{0,0598 \cdot 0,0856} = 1,6$$

29. La constante de equilibrio, K_c , de la reacción:



es 4,2 a 1650 °C. Para iniciarla se inyectan 0,8 mol de H_2 y 0,8 mol de CO_2 en un recipiente de 5 litros. Calcular:

a) La concentración molar de todas las especies en equilibrio.

b) El valor de K_p a 1650 °C.

(Extremadura, 2006)

En el equilibrio tendremos:

	Sustancias	$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$			
Moles	Iniciales	0,8	0,8	0	0
	Reaccionan	-x	-x	x	x
	En el equilibrio	0,8 - x	0,8 - x	x	x
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{0,8 - x}{5}$	$\frac{0,8 - x}{5}$	$\frac{x}{5}$	$\frac{x}{5}$

Equilibrio químico

- a) Sustituyendo en la expresión de la constante de equilibrio y resolviendo la ecuación de segundo grado obtenemos:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CO}]}{[\text{H}_2] \cdot [\text{CO}_2]} \rightarrow 4,2 = \frac{\frac{x}{5} \cdot \frac{x}{5}}{\frac{0,8-x}{5} \cdot \frac{0,8-x}{5}} \rightarrow x = 0,262 \text{ mol}$$

Utilizando el valor hallado de x calculamos las concentraciones de todas las especies en el equilibrio:

- $[\text{H}_2] = [\text{CO}_2] = \frac{0,8-x}{5} = \frac{0,8-0,262}{5} = 0,118 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $[\text{H}_2\text{O}] = [\text{CO}] = \frac{x}{5} = \frac{0,262}{5} = 5,24 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- b) Para hallar K_p utilizamos la expresión que relaciona K_c y K_p .

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$$

Como $\Delta n = 0$, $K_p = K_c = 4,2$.

30.

En un recipiente cerrado de volumen constante igual a 22 L y a la temperatura de 305 K se introduce 1 mol de $\text{N}_2\text{O}_4 (g)$. Este gas se descompone parcialmente según la reacción $\text{N}_2\text{O}_4 (g) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (g)$, cuya constante de equilibrio K_p vale 0,249 a dicha temperatura.

- a) Calcule el valor de la constante de equilibrio, K_c .
 b) Determine las fracciones molares de los componentes de la mezcla en el equilibrio.
 c) ¿Cuál es la presión total cuando se ha alcanzado el equilibrio?

Dato: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

(C. Madrid, 2003)

- a) Según la relación entre K_p y K_c , hallamos el valor de K_c teniendo en cuenta que $\Delta n = 1$:

$$K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n} \rightarrow K_c = 0,249 \cdot [0,082 \cdot 305]^{-1} = 9,956 \cdot 10^{-3}$$

- b) En el equilibrio tendremos:

	Sustancias	$\text{N}_2\text{O}_4 (g) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (g)$	
Moles	Iniciales	1	0
	Reaccionan	$-x$	$-x$
	En el equilibrio	$1 - x$	$2x$
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{1-x}{22}$	$\frac{2x}{22}$

Los moles totales serán:

$$n_T = (1 - x) + 2x = 1 + x$$

Sustituyendo en la expresión de K_c y resolviendo la ecuación de segundo grado calculamos el valor de x :

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} \rightarrow 9,956 \cdot 10^{-3} = \frac{\left(\frac{2x}{22}\right)^2}{\frac{1-x}{22}} \rightarrow x = 0,21 \text{ mol}$$

$$\bullet \chi_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{n_T} = \frac{1-x}{1+x} = \frac{1-0,21}{1+0,21} = 0,653$$

$$\bullet \chi_{\text{NO}_2} = \frac{n_{\text{NO}_2}}{n_T} = \frac{2x}{1+x} = \frac{2 \cdot 0,21}{1+0,21} = 0,347$$

c) Los moles totales serán:

$$n_T = 1 + x = 1 + 0,21 = 1,21 \text{ mol}$$

Con la ecuación de los gases ideales calculamos la presión total:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow$$

$$\rightarrow P_T = \frac{n_T \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1,21 \cdot 0,082 \cdot 305}{22} = 1,37 \text{ atm}$$

31. Se tiene el siguiente equilibrio gaseoso: $2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2$; $\Delta H = -135 \text{ kcal}$.

Indique de un modo razonado cómo influye sobre el desplazamiento del equilibrio:

- Un aumento de la temperatura.**
- Una disminución en la presión.**
- Un aumento de la concentración de oxígeno.**

(Castilla y León, 2005)

- Un aumento de temperatura desplaza el equilibrio en el sentido endotérmico de la reacción. Como se trata de una reacción exotérmica, un aumento de temperatura desplazará el equilibrio hacia la izquierda.
- Si disminuye la presión, aumenta el volumen y disminuirá la concentración de las especies reaccionantes. El equilibrio compensará el cambio evolucionando hacia donde se produzca un mayor número de moles gaseosos. En este caso, evolucionará de derecha a izquierda, hacia la formación de reactivos.

Equilibrio químico

- c) Dado $Q_c = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2[\text{O}_2]}$, al aumentar la concentración de O_2 , Q_c disminuirá, por lo que $Q_c < K_c$ y la reacción se desplazará de izquierda a derecha, hasta que se alcance de nuevo el valor de la constante de equilibrio.

32. Sea el proceso en equilibrio: $2 \text{NO} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (\text{g})$; $\Delta H = -114 \text{ kJ}$; $\Delta S = -146 \text{ J/K}$. Contesta razonadamente:

- ¿Cómo modifica el equilibrio el aumento de volumen?**
- ¿Cómo modifica el equilibrio la disminución de la temperatura?**
- ¿Cómo modifica el equilibrio la presencia de un catalizador?**
- ¿A qué temperaturas será espontáneo el proceso de formación de $\text{NO}_2 (\text{g})$?**

(Cantabria, 2005)

- Un aumento de volumen hará que disminuya la concentración de las especies reaccionantes. El equilibrio compensará este cambio haciendo que la reacción evolucione hacia donde haya mayor número de moles gaseosos. En este caso hay mayor número de moles gaseosos en los reactivos y el equilibrio evolucionará de derecha a izquierda, hacia su formación.
- Al disminuir la temperatura, el equilibrio se desplazará en el sentido en que la reacción sea exotérmica. En este caso vemos que se trata de una reacción exotérmica en su sentido directo, ya que presenta una entalpía negativa. Así, al disminuir la temperatura el equilibrio evolucionará de izquierda a derecha.
- Los catalizadores no afectan al equilibrio, solo afectan a las energías de activación de las reacciones directa e inversa y, por tanto, a sus velocidades.
- Sabemos que: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$. Para que una reacción sea espontánea, $\Delta G < 0$. Como la entalpía y la entropía son negativas, esta reacción será espontánea a bajas temperaturas. Hallamos el valor de temperatura en la que se cumple que $\Delta G = 0$:

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

$$\rightarrow 0 = -114 \text{ kJ} - T \cdot (-146 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/K}) \rightarrow T = 780,8 \text{ K}$$

La reacción será espontánea a $T < 780,8 \text{ K}$.

33. Considerando la reacción: $2 \text{SO}_2 (g) + \text{O}_2 (g) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3 (g)$, razone si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas.
- Un aumento de la presión conduce a una mayor producción de SO_3 .
 - Una vez alcanzado el equilibrio, dejan de reaccionar las moléculas de SO_2 y O_2 entre sí.
 - El valor de K_p es superior al de K_c , a temperatura ambiente.
 - La expresión de la constante de equilibrio en función

de las presiones parciales es: $K_p = \frac{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{SO}_3}^2}$.

Dato: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

(C. Madrid, 2008)

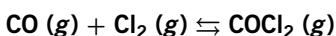
- Verdadera. Si aumenta la presión, disminuye el volumen y aumentará la concentración de las especies reaccionantes. El equilibrio compensará el cambio evolucionando hacia donde se produzca un menor número de moles gaseosos. En este caso, evolucionará de izquierda a derecha (menos moles gaseosos), hacia la formación de SO_3 .
- Falsa. Se trata de un equilibrio dinámico donde entre las moléculas continúa produciéndose la reacción, tanto en sentido directo como inverso. Considerando el sistema en conjunto, parece como si la reacción se hubiese parado, ya que, en un intervalo de tiempo dado, se producen tantas moléculas de reactivo o producto como moléculas de reactivo o producto se consumen en los procesos inversos. El efecto final es que las cantidades de reactivos y productos permanecen constantes.
- Falsa. Se cumple:

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$$

Como $\Delta n = -1$, $K_p < K_c$.

d) Falsa. $K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}$.

34. La siguiente reacción se lleva a cabo en un reactor de 5 litros de capacidad:



Cuando se alcanza el equilibrio se tienen 7,5 moles de $\text{CO} (g)$, 7,5 moles de $\text{Cl}_2 (g)$ y 75 moles de $\text{COCl}_2 (g)$.

- Calcula el valor de la constante K_c .
- Si se añaden posteriormente 2,5 mol de cloro, calcula el cociente de reacción (Q) en las nuevas condiciones y razona a partir del valor obtenido hacia dónde se desplaza el equilibrio.

(Castilla-La Mancha, 2005)

- a) Sustituimos los valores de concentración en el equilibrio en la expresión de K_c :

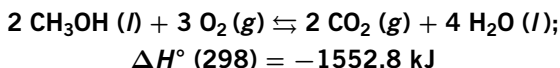
$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]} \rightarrow K_c = \frac{\frac{75}{5}}{\frac{7,5}{5} \cdot \frac{7,5}{5}} = 6,7$$

- b) Ahora tendremos 7,5 mol de CO, $7,5 + 2,5 = 10$ mol de Cl_2 y 75 mol de COCl_2 . Con estos nuevos valores calculamos el cociente de reacción:

$$Q_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]} \rightarrow Q_c = \frac{\frac{75}{5}}{\frac{7,5}{5} \cdot \frac{10}{5}} = 5$$

Como $Q_c < K_c$, significa que hay más reactivos o menos productos que en el equilibrio, y el sistema, para compensarlo, evolucionará hacia la derecha.

35. Dada la reacción:



- a) Razona si el proceso es espontáneo en condiciones estándar y a 25 °C.
b) Suponiendo que el sistema estuviese en equilibrio, razona cómo afectaría al equilibrio un aumento en la presión y un aumento en la temperatura.

Datos: entropías estándar a 298 K (J/K · mol): $S^\circ (\text{CH}_3\text{OH} (l)) = 126,8$; $S^\circ (\text{CO}_2 (g)) = 213,7$; $S^\circ (\text{O}_2 (g)) = 205,0$; $S^\circ (\text{H}_2\text{O} (l)) = 70,0$.

(País Vasco, 2007)

- a) En primer lugar calculamos la variación de entropía de reacción:

$$\Delta S^\circ = [2S^\circ(\text{CO}_2) + 4S^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [2S^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) + 3S^\circ(\text{O}_2)] =$$

$$= (2 \cdot 213,7 + 4 \cdot 70) - (2 \cdot 126,8 + 3 \cdot 205,0) = -161,2 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$$

Comprobamos si la reacción es espontánea con la expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta G^\circ = -1552,8 - 298 \cdot (-161,2 \cdot 10^{-3}) = -1504,8 \text{ kJ/mol}$$

Como $\Delta G^\circ < 0$, la reacción es espontánea.

- b) Si aumenta la presión, disminuye el volumen y aumentará la concentración de las especies reaccionantes. El equilibrio compensará el cambio evolucionando hacia donde se produzca un menor número de moles gaseosos. En este caso, evolucionará de izquierda a derecha (menos moles gaseosos), hacia la formación de productos.

Al aumentar la temperatura, el equilibrio se desplazará en el sentido en que la reacción sea endotérmica. En este caso vemos que se trata de una reacción exotérmica en su sentido directo, ya que presenta una entalpía negativa. Así, al aumentar la temperatura, esto hará que el equilibrio evolucione de derecha a izquierda, en el sentido endotérmico.

- 36. En un reactor de 1 L, a temperatura constante, se establece el equilibrio $\text{NO}_2 + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{SO}_3$, siendo las concentraciones molares en el equilibrio:**

$$[\text{NO}_2] = 0,2; [\text{SO}_2] = 0,6; [\text{NO}] = 4,0, \text{ y } [\text{SO}_3] = 1,2$$

- a) Calcular el valor de la K_c a esa temperatura.
 b) Si se añaden 0,4 mol de NO_2 , ¿cuál será la nueva concentración de reactivos y productos cuando se restablezca de nuevo el equilibrio?

(C. Madrid, 2004)

- a) Con los datos de concentración de las especies en el equilibrio calculamos el valor de K_c a través de su expresión:

$$K_c = \frac{[\text{NO}] \cdot [\text{SO}_3]}{[\text{NO}_2] \cdot [\text{SO}_2]} = \frac{4 \cdot 1,2}{0,2 \cdot 0,6} \rightarrow K_c = 40$$

- b) Establecemos la reacción con las condiciones iniciales de equilibrio, las modificaciones y las nuevas condiciones de equilibrio:

Sustancias		$\text{NO}_2 (g) + \text{SO}_2 (g) \rightleftharpoons \text{NO} (g) + \text{SO}_3 (g)$			
Moles	Equilibrio inicial	0,2	0,6	4	1,2
	Se adicionan	0,4	—	—	—
	Nuevas condiciones	0,2 + 0,4	0,6	4	1,2
	Reaccionan	—x	—x	x	x
	Equilibrio	0,6 — x	0,6 — x	4 + x	1,2 + x

Al añadir NO_2 el equilibrio se desplazará de izquierda a derecha, hacia la formación de productos.

Sustituimos los nuevos valores en la expresión de K_c y despejamos x:

$$K_c = \frac{[\text{NO}][\text{SO}_3]}{[\text{NO}_2][\text{SO}_2]} \rightarrow 40 = \frac{(4 + x) \cdot (1,2 + x)}{(0,6 - x) \cdot (0,6 - x)} \rightarrow x = 0,214 \text{ mol}$$

Al ser un volumen de 1 litro, tratamos indistintamente moles y concentración molar.

Equilibrio químico

Las nuevas concentraciones en el nuevo equilibrio serán:

- $[\text{NO}_2] = 0,6 - 0,214 = 0,386 \text{ M}$
- $[\text{SO}_2] = 0,6 - 0,214 = 0,386 \text{ M}$
- $[\text{NO}] = 4 + 0,214 = 4,214 \text{ M}$
- $[\text{SO}_3] = 1,2 + 0,214 = 1,414 \text{ M}$

- 37.** El valor de la constante de equilibrio a 700 K para la reacción $2 \text{HI} (g) \rightleftharpoons \text{H}_2 (g) + \text{I}_2 (g)$ es 0,0183. Si se introducen 3,0 mol de HI en un recipiente de 5 L que estaba vacío y se deja alcanzar el equilibrio:

- a) ¿Cuántos mol de I_2 se forman?
 b) ¿Cuál es la presión total?
 c) ¿Cuál será la concentración de HI en el equilibrio si a la misma temperatura se aumenta el volumen al doble?

Dato: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

(C. Madrid, 2008)

En el equilibrio tendremos:

	Sustancias	$2 \text{HI} (g) \rightleftharpoons \text{H}_2 (g) + \text{I}_2 (g)$		
Moles	Iniciales	3	0	0
	Reaccionan	$-2x$	x	x
	En el equilibrio	$3 - 2x$	x	x
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{3 - 2x}{5}$	$\frac{x}{5}$	$\frac{x}{5}$

Sustituyendo en la expresión de la constante de equilibrio y resolviendo la ecuación de segundo grado obtenemos:

$$K_c = \frac{[\text{I}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{HI}]^2} \rightarrow 0,0183 = \frac{\frac{x}{5} \cdot \frac{x}{5}}{\frac{(3 - 2x)^2}{25}} \rightarrow x = 0,32 \text{ mol}$$

- a) Los moles en el equilibrio de I_2 serán:

$$n(\text{I}_2) = x = 0,32 \text{ mol}$$

- b) Los moles totales serán:

$$n_T = (3 - 2x) + x + x = 3 \text{ mol}$$

Con la ecuación de los gases ideales calculamos la presión total:

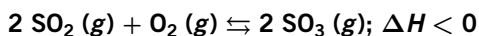
$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow$$

$$\rightarrow P_T = \frac{n_T \cdot R \cdot T}{V} = \frac{3 \cdot 0,082 \cdot 700}{5} = 34,44 \text{ atm}$$

- c) Como $\Delta n = 0$, un aumento de volumen a temperatura constante no afectará al equilibrio. Sí afectará a la concentración de HI, ya que el volumen pasa de 5 a 10 L:

$$[\text{HI}] = \frac{3 - 2x}{10} = \frac{3 - 2 \cdot 0,32}{10} = 0,236 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- 38. El trióxido de azufre (SO_3) suele encontrarse en la atmósfera próxima a las zonas industriales como consecuencia de la oxidación del dióxido de azufre (SO_2), según el siguiente equilibrio:**



- a) Explica razonadamente tres formas distintas de actuar sobre dicho equilibrio que favorezcan la formación del trióxido de azufre (SO_3).
- b) Teniendo en cuenta que el dióxido de azufre (SO_2) y el trióxido de azufre (SO_3) son, entre otros, los gases responsables de la formación de la «lluvia ácida», explica en qué consiste dicho fenómeno y cuáles son sus efectos.

(Canarias, 2005)

- a) Al disminuir la temperatura el equilibrio se desplazará en el sentido en que la reacción sea exotérmica. En este caso vemos que se trata de una reacción exotérmica en su sentido directo, ya que presenta una entalpía negativa. Al disminuir la temperatura se favorecerá la formación de SO_3 .
- Al aumentar la presión, disminuye el volumen y aumentará la concentración de las especies reaccionantes. El equilibrio compensará el cambio evolucionando hacia donde se produzca un menor número de moles gaseosos. En este caso evolucionará de izquierda a derecha (menos moles gaseosos), hacia la formación de SO_3 .
- El mismo efecto anterior tendríamos disminuyendo el volumen.
- Otra forma sería extrayendo del reactor el SO_3 que se vaya formando para así desplazar el equilibrio hacia la derecha.
- b) El fenómeno de la lluvia ácida y sus efectos viene descrito en el tema 7 (Reacciones ácido-base), en la página 264 del libro.

- 39. Calcular la solubilidad del fluoruro de plomo (II) a 18 °C sabiendo que su K_{ps} a esa temperatura es $3,2 \cdot 10^{-8}$. ¿Cuáles son las concentraciones de F^- y de Pb^{2+} en una disolución saturada de dicha sal a la misma temperatura?**

(La Rioja, 2006)

Equilibrio químico

Según la estequiometría de la reacción:

	$\text{PbF}_2 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{F}^{-} (\text{aq})$		
Moles		s	2s

$$K_{\text{ps}} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{F}^{-}]^2 \rightarrow K_{\text{ps}} = s \cdot (2s)^2 \rightarrow \\ \rightarrow K_{\text{ps}} = 4s^3$$

Despejando la solubilidad y sustituyendo el valor de K_{ps} :

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{ps}}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{3,2 \cdot 10^{-8}}{4}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Las concentraciones en la disolución saturada serán:

- $[\text{Pb}^{2+}] = s = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $[\text{F}^{-}] = 2s = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

40. La síntesis del amoníaco por el proceso de Haber-Bosch se expresa con la siguiente reacción:



En un recipiente de 2 L y a 400 K se encuentran en equilibrio 0,80 mol de amoníaco, 0,40 mol de nitrógeno y 0,50 mol de hidrógeno.

- Calcule la constante de equilibrio K_c de la reacción a 400 K.
- El año 1918, dada la importancia industrial del amoníaco, Haber fue galardonado con el premio Nobel de Química por el proceso de síntesis que lleva su nombre. Indique los principales usos y aplicaciones industriales del amoníaco.

Datos: H(Z = 1); N(Z = 7); O(Z = 8).

(Cataluña, 2007)

- En este caso:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} \rightarrow K_c = \frac{\left(\frac{0,8}{2}\right)^2}{\frac{0,4}{2} \cdot \left(\frac{0,5}{2}\right)^3} = 51,2$$

- El amoníaco se utiliza para la obtención de sales amónicas, usadas como fertilizantes. En su forma anhidra se usa como abono directo. También se emplea para la obtención de NO, ácido nítrico y nitratos. Otro de sus usos es como refrigerante. En los hogares se utiliza como producto de limpieza.

- 41. El amoníaco constituye la materia prima para la industria de los fertilizantes nitrogenados, obteniéndose industrialmente mediante la llamada síntesis de Haber:**



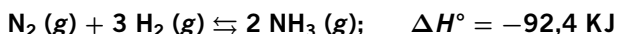
Se pide:

- ¿Cómo influiría en el equilibrio un aumento de la temperatura?
- Si aumentamos la presión, ¿en qué sentido se desplaza el equilibrio?
- ¿Cuáles serían las condiciones de presión y temperatura que favorecen la producción de NH_3 ?
- Si $\Delta S < 0$, ¿sería espontánea la reacción?

(Canarias, 2007)

- Al aumentar la temperatura, el equilibrio se desplazará en el sentido en que la reacción sea endotérmica. En este caso vemos que se trata de una reacción exotérmica en su sentido directo, ya que presenta una entalpía negativa. Así, al aumentar la temperatura, esto hará que el equilibrio evolucione de derecha a izquierda, hacia la formación de los reactivos.
- Al aumentar la presión, disminuye el volumen y aumentará la concentración de las especies reaccionantes. El equilibrio compensará el cambio evolucionando hacia donde se produzca un menor número de moles gaseosos. En este caso evolucionará de izquierda a derecha (menos moles gaseosos), hacia la formación de amoníaco.
- Según hemos dicho anteriormente, baja temperatura y alta presión.
- Como $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$, la reacción será espontánea cuando $\Delta G < 0$. Si $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$, esto se logrará a bajas temperaturas.

- 42. Razone el efecto que provocará en la síntesis de amoníaco:**



- Un aumento de presión en el reactor.
- Emplear un exceso de nitrógeno.
- Un aumento de la temperatura.
- El uso de un catalizador.

(C. F. Navarra, 2005)

- Al aumentar la presión, disminuye el volumen y aumentará la concentración de las especies reaccionantes. El equilibrio compensará el cambio evolucionando hacia donde se produzca un menor número de moles gaseosos.

En este caso evolucionará de izquierda a derecha (menos moles gaseosos), hacia la formación de amoníaco.

- b) Al aumentar la concentración de uno de los reactivos, el cociente de reacción disminuirá y el sistema evolucionará hacia la derecha (hacia la síntesis de amoníaco) para restablecer el equilibrio.
- c) Al aumentar la temperatura, el equilibrio se desplazará en el sentido en que la reacción sea endotérmica. En este caso vemos que se trata de una reacción exotérmica en su sentido directo, ya que presenta una entalpía negativa. Así, al aumentar la temperatura, esto hará que el equilibrio evolucione de derecha a izquierda, hacia la formación de los reactivos, perjudicando así la síntesis de amoníaco.
- d) Un catalizador no afectará al equilibrio, pero sí aumentará la velocidad de síntesis del amoníaco. En la industria se usa como catalizador Fe_3O_4 mezclado con promotores de la catálisis, como KOH , SiO_2 , Al_2O_3 , etc.

Reacciones ácido-base

PRESENTACIÓN

- Este tema, que ya se introdujo en 1.º de Bachillerato, les resulta familiar y muy motivador a los alumnos, pero no debemos olvidar que, como todos, tiene una dificultad añadida: los cálculos estequiométricos en las reacciones de neutralización. Aunque tradicionalmente se han empleado los equivalentes, es más conveniente utilizar cálculos basados en moles, potenciando de esta forma la interpretación del proceso como una reacción química más. Es muy importante resaltar que los alumnos suelen tener la idea preconcebida de que toda neutralización tiene lugar a $\text{pH} = 7$, algo que debemos reconducir.
- También es importante que no retengan la idea de que las reacciones ácido-base transcurren solo en medio acuoso, aunque sea el más común. Por lo demás, la aplicación de las reacciones de neutralización ácido-base y de las disoluciones reguladoras es clara tanto en procesos biológicos (regulación del pH de la sangre, tratamiento de la acidez de estómago...) como industriales (control de la acidez del vino, obtención de jabones...).

OBJETIVOS

- Enunciar las características generales de ácidos y bases.
- Definir los conceptos de ácido y base según las teorías de Arrhenius, Brönsted-Lowry y Lewis, y conocer las limitaciones de cada una.
- Entender el concepto de par ácido-base conjugado y el de sustancias anfóteras.
- Determinar la expresión de las constantes de ionización de ácidos y bases, tanto fuertes como débiles, empleando en este último caso el concepto de grado de disociación.
- Saber relacionar la fuerza relativa de ácidos y bases con el valor de su constante.
- Conocer el producto iónico del agua y relacionarlo con K_a y K_b .
- Explicar el concepto de pH y pOH y conocer los valores de estos en una disolución ácida, básica y neutra.
- Entender el fundamento de los indicadores para la determinación del pH de una disolución.
- Comprender la utilidad de las volumetrías ácido-base y efectuar cálculos sobre ellas.
- Interpretar la curva de valoración de un ácido fuerte con una base fuerte.
- Razonar los distintos tipos de hidrólisis según las características de las sales que se disuelven y reconocer los electrolitos.
- Reconocer disoluciones amortiguadoras y entender su importancia biológica e industrial.
- Conocer los efectos contaminantes de la lluvia ácida.

CONTENIDOS

Conceptos

- Características generales de los ácidos y de las bases.
- Aproximación histórica a las teorías ácido-base: Arrhenius, Brönsted-Lowry y Lewis.
- Equilibrio iónico del agua. K_w .
- Medida de la acidez: concepto de pH ácido, neutro o básico.
- Fuerza relativa de ácidos y bases. Constante de acidez y basicidad. Relación entre K_a y K_b para un par ácido-base. Cálculos de concentración y acidez de ácidos y bases fuertes y débiles.
- Reacciones de neutralización ácido-base. Punto de equivalencia. Estudio del pH en el punto de equivalencia. Indicadores. Valoraciones ácido-base.
- Hidrólisis de sales. Constante de hidrólisis. Características ácidas o básicas de las disoluciones acuosas de sales.
- Disoluciones reguladoras. Tampones biológicos.
- Importancia de las reacciones ácido-base en la sociedad actual. Lluvia ácida. Obtención industrial de ácidos y bases.

Procedimientos, destrezas y habilidades

- Identificación de ácidos y bases según las distintas teorías.
- Planteamiento de reacciones ácido-base según las distintas teorías.
- Reconocimiento de pares ácido-base.
- Formulación de reacciones de disociación de ácidos y bases fuertes y débiles.
- Realización de cálculos de K_a o K_b , así como de concentraciones de sustancias y de pH.
- Identificación del indicador más adecuado para una valoración ácido-base.
- Comparación teórica del valor de pH de una disolución mediante papel pH y pH-metro.
- Realización de cálculos de constantes de hidrólisis, concentraciones de sustancias y pH.
- Determinación de la concentración de disoluciones ácidas y básicas en el laboratorio mediante valoraciones.
- Realización de curvas de valoración teóricas ácido fuerte-base fuerte indicando el punto de equivalencia.
- Predicción del pH de las disoluciones acuosas de sales.
- Reconocimiento de ejemplos de disoluciones reguladoras.

Actitudes

- Reconocimiento de la importancia de la aplicación del método científico en evolución de las teorías ácido-base.
- Interés por la interpretación de los fenómenos ácido-base y por la identificación de sus repercusiones sobre la salud y el medio ambiente.
- Sensibilización ante el impacto medioambiental de la lluvia ácida y búsqueda de posibles soluciones.
- Valoración de la importancia que tienen los equilibrios ácido-base a nivel biológico e industrial.

EDUCACIÓN EN VALORES

1. Educación ambiental

Es muy importante resaltar la influencia negativa que tiene la variación del pH del suelo, del agua y del aire a través de la contaminación química, ya que, por ejemplo, provoca la disminución de poblaciones de corales y la lluvia ácida, capaz de atacar a monumentos esculpidos con piedra caliza y disolverlos.

CRITERIOS DE EVALUACIÓN

1. Comparar las definiciones de ácido y base según las distintas teorías, justificando las ampliaciones que suponen cada una con respecto a las otras.
2. Identificar pares ácido-base conjugados según la teoría de Brönsted-Lowry.
3. Justificar el carácter ácido o básico de determinadas sustancias según las teorías de Arrhenius y Brönsted-Lowry.
4. Aplicar la teoría de Lewis para justificar el carácter ácido y básico de determinadas especies.
5. Realizar cálculos de constantes de ionización a partir de las concentraciones de las especies implicadas, y viceversa.
6. Calcular el pH de disoluciones de ácidos y bases fuertes.
7. Calcular el pH de ácidos y bases débiles a partir de la concentración del ácido o la base y su K .
8. Realizar cálculos estequiométricos en reacciones de neutralización sencillas.
9. Seleccionar el indicador más adecuado para una determinada reacción de neutralización a partir del intervalo de viraje.
10. Saber explicar la curva de valoración de un ácido fuerte con una base fuerte.
11. Determinar el carácter ácido, básico o neutro de distintas disoluciones acuosas de sales y reconocer los electrolitos presentes.
12. Saber indicar ejemplos e identificar disoluciones amortiguadoras, y justificar sus aplicaciones más importantes.
13. Enumerar los principales efectos de la lluvia ácida sobre el medio ambiente. Explicar su formación.

1. Indica y justifica la falsedad o veracidad de las siguientes frases:

- a) Según Arrhenius, una base debe originar iones OH^- al disolverla en agua.
- b) Según Brönsted-Lowry, para que un ácido pueda ceder protones no es necesaria la presencia de una base capaz de aceptarlos.

(Canarias, 2006)

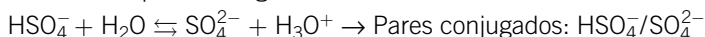
- a) Esta afirmación es verdadera, ya que la propia definición de base de Arrhenius dice que se trata de una sustancia que libera iones hidroxilo al disolverse en agua.
- b) Esta afirmación es falsa, ya que en el concepto ácido-base de Arrhenius está implícita la existencia de pares conjugados, de manera que para que un ácido pueda ceder protones es necesario que exista una base capaz de aceptarlos.

2. El ion hidrogenosulfato es anfótero. Escriba y nombre todas las especies que participan en la reacción con agua cuando el ion actúa como ácido o como base, identificando los pares ácido-base para las dos reacciones anteriores.

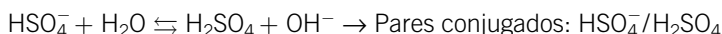
(Castilla y León, 2006)

El ion hidrogenosulfato se puede comportar como una sustancia anfótera, ya que actúa como ácido o como base dependiendo de si cede el protón que todavía tiene o si acepta otro.

Ácido: cede su protón al agua:

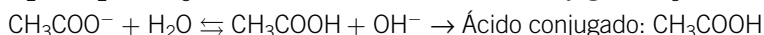


Base: acepta un protón del agua:

3. Indique cuál es el ácido conjugado de las siguientes especies cuando actúan como base en medio acuoso: HCO_3^- , H_2O y CH_3COO^- .

(Andalucía, 2007)

Como las especies se comportan como bases en medio acuoso, aceptan un protón del agua, generando los ácidos correspondientes:



4. Razonar si son ciertas o falsas las afirmaciones:

- a) «Una disolución de pH trece es más básica que otra de pH ocho».
- b) «Cuanto menor es el pH de una disolución, mayor es su acidez».

(Extremadura, 2008)

- a) Según la definición de pH ($\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$), una disolución de $\text{pH} = 13$ tiene una concentración de protones igual a 10^{-13} , y una disolución de $\text{pH} = 8$ tiene una concentración de protones igual a 10^{-8} . Cuanto mayor es la concentración de protones, mayor es la acidez. Por tanto, la afirmación es verdadera, ya que la disolución de $\text{pH} = 13$ tiene menor concentración de protones y, por tanto, será más básica.
- b) Esta afirmación es verdadera, ya que, según la definición, cuanto menor es el pH mayor es la concentración de protones de una especie y, por tanto, mayor es su acidez.

5. Indica cuáles de las siguientes afirmaciones sobre una disolución acuosa de un ácido son ciertas:

- a) El pH de la disolución es básico.
- b) El producto $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ de la disolución es 10^{-14} M.
- c) La concentración de protones en disolución es mayor que 10^{-7} .
- d) El pOH es menor que el pH.

(Castilla-La Mancha, 2007)

- a) Esta afirmación es falsa, ya que si se trata de una disolución ácida, el pH no puede ser básico; deberá ser menor que 7 y, por tanto, ácido.
- b) Esta afirmación es verdadera, ya que en todas las disoluciones acuosas se cumple siempre que el producto de la concentración de protones por la de iones hidroxilo, el producto iónico del agua, a 25 °C, es 10^{-14} .
- c) Esta afirmación es verdadera, ya que las disoluciones acuosas de un ácido tienen $\text{pH} < 7$ y, por tanto, $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$ M.
- d) Esta afirmación es falsa, ya que siempre se cumple que $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, y si en una disolución ácida el pH tiene que ser menor que 7, el pOH tiene que tener un valor mayor que 7. Por tanto, el pOH será mayor que el pH.

6. Indique los procedimientos que se utilizan en el laboratorio para medir el pH de las disoluciones, señalando las características de cada uno. Cite algún ejemplo de indicadores explicando el porqué de su cambio de color.

(Galicia, 2005)

Es necesario citar los dos procedimientos más importantes: determinación del pH utilizando un pHmetro para conocer su valor exacto o mediante el uso de indicadores ácido-base y papel indicador, para tener un valor más general. Dentro de los indicadores conocidos se puede mencionar cualquiera, indicando siempre que el color en la forma ácida y básica es distinto, y de ahí su uso. (Ver página 241 del libro.)

7. El rojo de fenol es un indicador ácido-base cuya forma ácida HI es amarilla y la forma alcalina I^- es roja. Sabiendo que el intervalo de viraje es $pH = 6 - 8$, ¿de qué color será una disolución de NaOH 0,1 M y una de $HClO_4$ 0,02 M a las que se ha añadido este indicador? Razona la respuesta.

Lo primero es determinar el pH de las dos disoluciones conociendo el valor de la concentración. La disolución de NaOH de concentración 0,1 M tiene un valor de $pH = 13$, y según la información del indicador, predominará la forma alcalina I^- , de color rojo.

Por otra parte, el pH de la disolución 0,02 M de ácido perclórico es 1,7, y la forma predominante del indicador será la HI, de color amarillo.

8. Calcule de un modo razonado el pH de 100 mL de agua destilada y el pH de esta agua tras añadirle 0,05 cm³ de ácido clorhídrico 10 M. (Castilla y León, 2005)

El pH del agua destilada, por definición, será igual a 7, ya que en el agua $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$, y:

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 10^{-7} \rightarrow pH = 7$$

Al añadir 0,05 cm³ de HCl al agua anterior tendremos una disolución de un ácido fuerte y su pH será menor de 7. Para calcular su valor utilizamos la definición, teniendo en cuenta que, al ser un ácido fuerte, se disociará completamente en disolución acuosa. Primero debemos calcular la concentración de protones:

$$n_{HCl} = n_{H_3O^+} \rightarrow M_{HCl} = \frac{n_{HCl}}{V} \rightarrow$$

$$\rightarrow n_{HCl} = M_{HCl} \cdot V = 10 \text{ M} \cdot 0,05 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Como se añade esta cantidad sobre los 100 mL de agua anteriores, la concentración del ácido diluido será:

$$[HCl] = \frac{n_{HCl}}{V} = \frac{5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{0,1 \text{ L}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

	HCl	→	Cl ⁻	+	H ₃ O ⁺
Concentración inicial	5 · 10 ⁻³ M		—		—
Concentración final	—		5 · 10 ⁻³ M		5 · 10 ⁻³ M

Calculamos el pH utilizando directamente la concentración de protones:

$$pH = -\log [H^+] = -\log 5 \cdot 10^{-3} \rightarrow pH = 2,3$$

Comprobamos cómo el pH del agua destilada ha disminuido al haber añadido las gotas de ácido.

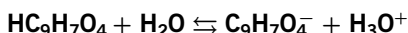
9. Se tienen dos disoluciones acuosas de la misma concentración, una de ácido acético ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) y otra de ácido salicílico ($K_a = 1,0 \cdot 10^{-3}$). Conteste razonadamente a las siguientes cuestiones:

- Cuál de los dos ácidos es más débil.
- Cuál de los dos tiene mayor grado de disociación.
- Cuál de las dos disoluciones tiene menor pH.

(Aragón, 2005)

- El ácido más débil es el que tiene la constante de disociación más pequeña, ya que estará menos disociado y habrá menor cantidad de protones en disolución. Por tanto, es el ácido acético.
- El grado de disociación es mayor cuanto más disociado está el ácido y, por tanto, cuanto mayor es su constante de acidez; en este caso, el ácido salicílico.
- Como el $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$, cuanto mayor sea la concentración de protones, y, por tanto, la constante de disociación del ácido, menor será su pH. En este caso, el ácido salicílico tendrá menor valor de pH.

10. La aspirina es un medicamento cuyo compuesto activo, el ácido acetilsalicílico, es un ácido débil con $K_a = 3,27 \cdot 10^{-4}$. Su equilibrio de ionización es:



- ¿Cuál es la concentración inicial de una disolución formada por una tableta de aspirina de 650 mg disuelta en 250 mL de agua?
- ¿Qué pH tiene?

(Castilla-La Mancha, 2005)

- La concentración de ácido acetilsalicílico ($\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4$) en la disolución es:

$$[\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4] = \frac{n_{\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4}}{V} = \frac{\frac{m_{\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4}}{Mm}}{V} = \frac{\frac{650 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{0,250 \text{ L}} = 0,0144 \text{ M}$$

- A partir del equilibrio de disociación calculamos el pH:

	$\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Concentración inicial	0,0144		–	–
Concentración equilibrio	$0,0144 - x$		x	x

Reacciones ácido-base

Como conocemos $K_a = 3,27 \cdot 10^{-4}$, podemos despejar x de la expresión (¡ojo!: no aproximar, está diluida):

$$K_a = \frac{[\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4]}$$

$$3,27 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{0,0144 - x} \rightarrow x = 2,04 \cdot 10^{-3}$$

Como $[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 2,04 \cdot 10^{-3}$, calculando el pH:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 2,04 \cdot 10^{-3} \rightarrow \text{pH} = 2,69$$

- 11. Calcula el pH de las siguientes disoluciones: a) hidróxido de sodio 0,05 M; b) adición de 350 mL de agua a 150 mL de la anterior.**

(Castilla-La Mancha, 2007)

- a) Como se trata de una base fuerte, se disociará por completo en disolución acuosa:

	KOH	→	K ⁺	+	OH ⁻
Concentración inicial	0,05 M		–		–
Concentración final	–		0,05 M		0,05M

Calculamos el pOH utilizando la concentración de iones hidroxilo:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,05 = 1,30 \rightarrow \text{pOH} = 1,30$$

$$14 = \text{pH} + \text{pOH} \rightarrow \text{pH} = 14 - 1,30 \rightarrow \text{pH} = 12,70$$

- b) Al añadir 350 mL de agua a 150 mL de la disolución anterior, lo que hemos hecho ha sido diluirla. Para calcular el nuevo pH es necesario conocer la nueva concentración (M_f):

$$M_i \cdot V_i = M_f \cdot V_f$$

$$0,05 \text{ M} \cdot 0,150 \text{ L} = M_f \cdot 0,500 \text{ L} \rightarrow M_f = 0,015 \text{ M}$$

Como la nueva [KOH] es 0,015 M, recalculamos el pH:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,015 = 1,82 \rightarrow \text{pOH} = 1,82$$

$$14 = \text{pH} + \text{pOH} \rightarrow \text{pH} = 14 - 1,82 \rightarrow \text{pH} = 12,18$$

Como es lógico, al diluir la concentración de la base, disminuye $[\text{OH}^-]$ y disminuye el pH.

- 12. La fenilamina o anilina es una base muy débil que se disocia en agua según el equilibrio: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$. Si la constante de ionización de la anilina en agua es $K_b = 4,3 \cdot 10^{-10}$, y se añaden 9,3 g de dicha sustancia en la cantidad de agua necesaria para obtener 250 mL de disolución, calcula:**

- a) El grado de disociación.
b) El pH de la disolución resultante.

(Canarias, 2005)

a) La concentración de fenilamina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) en la disolución es:

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] = \frac{n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2}}{V} = \frac{\frac{m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2}}{Mm}}{V} = \frac{\frac{9,3 \text{ g}}{93 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{0,250 \text{ L}} = 0,4 \text{ M}$$

Ahora calculamos el grado de disociación (α) utilizando la constante de basicidad y el equilibrio de disociación:

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$				
Concentración inicial	0,4		–	–	–
Concentración equilibrio	$0,4 \cdot (1 - \alpha)$		$0,4\alpha$	$0,4\alpha$	x

Como sabemos que $K_b = 4,3 \cdot 10^{-10}$, podemos despejar α de la expresión:

$$K_b = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]} \rightarrow 4,3 \cdot 10^{-10} = \frac{0,4^2 \alpha^2}{0,4 \cdot (1 - \alpha)}$$

Por las condiciones del problema, podemos aproximar que $1 - \alpha \simeq 1$, de donde $\alpha = 3,28 \cdot 10^{-5}$.

b) Como $[\text{OH}^-] = 0,4\alpha = 0,4 \cdot 3,28 \cdot 10^{-5} = 1,31 \cdot 10^{-5}$, calculando el pOH:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 1,31 \cdot 10^{-5} = 4,88 \rightarrow \text{pOH} = 4,88$$

$$14 = \text{pOH} + \text{pH} \rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} \rightarrow \text{pH} = 9,12$$

13. 5 litros de amoníaco (gas), medidos en c. n., se hacen pasar por agua destilada hasta obtener 500 mL de disolución.

Sabiendo que $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$, calcula:

a) La concentración inicial de amoníaco.

b) La concentración de iones OH^- en el equilibrio y el pH de la disolución.

(Castilla-La Mancha, 2006)

a) Calculamos la concentración inicial de la disolución de amoníaco, teniendo en cuenta que 22,4 L es el volumen que ocupa un mol de gas ideal en c.n. y que el volumen de disolución es de 500 mL:

$$\cancel{5 \text{ L NH}_3 \text{ c. n.}} \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_3}{\cancel{22,4 \text{ L NH}_3 \text{ c. n.}}} = 0,22 \text{ mol NH}_3 \text{ gas}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{n_{\text{NH}_3}}{V} = \frac{0,22 \text{ mol}}{0,500 \text{ L}} = 0,45 \text{ M}$$

- b) Calculamos el grado de disociación (α) y luego el pH a partir del equilibrio de disociación:

	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$			
Concentración inicial	0,45		–	–
Concentración equilibrio	$0,45 \cdot (1 - \alpha)$		$0,45\alpha$	$0,45\alpha$

Como sabemos que $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$, podemos despejar α de la expresión:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{0,45\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Por las condiciones del problema, podemos aproximar que $1 - \alpha \simeq 1$, de donde $\alpha = 6,32 \cdot 10^{-3}$.

Como $[\text{OH}^-] = 0,45\alpha = 0,45 \cdot 6,32 \cdot 10^{-3} = 2,85 \cdot 10^{-3}$, calculando el pOH:

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\log [\text{OH}^-] = -\log 2,85 \cdot 10^{-3} = 2,54 \rightarrow \text{pOH} = 2,55 \\ 14 &= \text{pOH} + \text{pH} \rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} \rightarrow \text{pH} = 11,45 \end{aligned}$$

14. Indique cómo prepararía una disolución acuosa de hidróxido de sodio de pH = 14,8.

(C. F. Navarra, 2007)

Primero hay que conocer el valor de la concentración de la disolución a partir del valor de pH, sabiendo que se trata de una base fuerte:

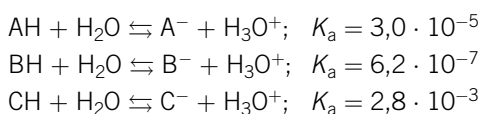
$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14,8 \text{ y como } 14 = \text{pOH} + \text{pH} \rightarrow \text{pOH} = 14 - \text{pH} = -0,8 \\ \text{pOH} &= -\log [\text{OH}^-] = -0,8 \rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-(-0,8)} = 6,31 \text{ M} \end{aligned}$$

Para preparar esta disolución sirve cualquier disolución cuya concentración de NaOH sea 6,31 M; en las soluciones solo se ha dado un ejemplo.

15. Dados tres ácidos monopróticos, AH, BH y CH, cuyos valores de K_a son, respectivamente, $3,0 \cdot 10^{-5}$, $6,2 \cdot 10^{-7}$ y $2,8 \cdot 10^{-3}$, ordenar sus bases conjugadas en orden decreciente de su «fortaleza». Justifique el orden.

(Cantabria, 2005)

Cuanto mayor sea la fuerza del ácido (mayor K_a), menor será la fuerza de su base conjugada. Teniendo en cuenta los equilibrios ácido/base conjugada:



El ácido más débil es BH (menor K_a) y, por tanto, su base conjugada será la más fuerte. Como las demás tienen que ir ordenadas de forma decreciente: $B^- < A^- < C^-$.

16. Se preparan 500 mL de una disolución que contiene 0,2 mol de un ácido orgánico monoprótico cuyo pH es 5,7. Calcule:

- La constante de disociación del ácido.
- El grado de disociación del ácido en la disolución.
- La constante K_b de la base conjugada.

(C. Madrid, 2002)

- a) Calculamos la constante a partir del pH y de la concentración inicial de ácido, teniendo en cuenta el equilibrio de disociación:

$$[HA] = \frac{n_{HA}}{V} = \frac{0,2 \text{ mol}}{0,500 \text{ L}} = 0,4 \text{ M}$$

	HA	+ H ₂ O	⇌	A ⁻	+ H ₃ O ⁺
Concentración inicial	0,4			-	-
Concentración equilibrio	0,4 · (1 - α)			0,4α	0,4α

Así:

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log (0,4\alpha) = 5,7 \rightarrow 0,4\alpha = 10^{-5,7} \rightarrow \alpha = 5,0 \cdot 10^{-6}$$

Ahora podemos calcular la constante de disociación, K_a :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{0,4\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{0,4 \cdot (5 \cdot 10^{-6})^2}{1 - 5 \cdot 10^{-6}} = 1 \cdot 10^{-11} \rightarrow K_a = 1 \cdot 10^{-11}$$

- Está calculado en el apartado anterior: $\alpha = 5 \cdot 10^{-6}$.
- Como sabemos que las constantes de un ácido y su base conjugada se relacionan a través del producto iónico del agua:

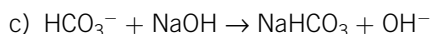
$$K_w = K_a \cdot K_b = 10^{-14} \rightarrow K_b = 1 \cdot 10^{-3}$$

17. Complete y ajuste las siguientes ecuaciones ácido-base:

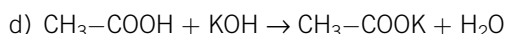
- $HNO_3 + Mg(OH)_2 \rightarrow$
- $NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow$
- $HCO_3^- + NaOH \rightarrow$
- $CH_3-COOH + KOH \rightarrow$

(C. Madrid, 2005)

- $2 HNO_3 + Mg(OH)_2 \rightarrow Mg(NO_3)_2 + 2 H_2O$
Ácido nítrico + hidróxido de magnesio → nitrato de magnesio + agua
- $2 NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2(SO_4)$
Amoníaco + ácido sulfúrico → sulfato amónico



Anión bicarbonato (o hidrogenocarbonato) + hidróxido de sodio $\rightarrow$
 $\rightarrow$ bicarbonato de sodio (o hidrogenocarbonato de sodio) + ion
 hidróxido



Ácido acético (o etanoico) + hidróxido de potasio $\rightarrow$
 $\rightarrow$ acetato de potasio (o etanoato de potasio) + agua

18. El pH de una disolución de ácido nítrico es 1,50. Si a 25 mL de esta disolución se añaden 10 mL de KOH 0,04 M, calcule:

a) El número de moles de ácido nítrico sin neutralizar.

b) Los gramos de base que se necesitarían para neutralizar el ácido de la disolución anterior.

(Aragón, 2005)

- a) Tanto el HNO_3 (ácido nítrico) como el KOH (hidróxido de potasio) son fuertes y están totalmente disociados. Para calcular la cantidad de ácido que queda sin neutralizar necesitamos conocer su concentración. La calculamos a partir del pH:

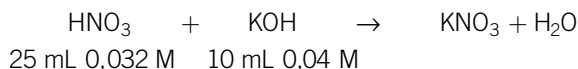
$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 1,50$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1,50} = 0,032 \text{ M}$$

Como el ácido está totalmente disociado:

$$[\text{H}^+] = [\text{HNO}_3] = 0,032 \text{ M}$$

Al mezclar las dos disoluciones tiene lugar la neutralización:



Calculamos la cantidad de sustancia de cada reactivo, para saber la cantidad de ácido en exceso:

- $n_{\text{KOH}} = M \cdot V = 0,04 \text{ M} \cdot 10 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol base}$
- $n_{\text{HNO}_3} = M \cdot V = 0,032 \text{ M} \cdot 25 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol ácido}$

Como la reacción es mol a mol, reaccionarán $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de ácido y el resto quedará en exceso en la disolución:

$$\begin{aligned} n_{\text{HNO}_3 \text{ exceso}} &= n \text{ iniciales} - n \text{ neutralizados} = \\ &= 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} - 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

- b) Utilizamos la estequiometría para calcular la masa de KOH ($Mm = 56,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) que se necesitaría para neutralizar el exceso de ácido:

$$4 \cdot 10^{-4} \text{ mol } \cancel{\text{HNO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol } \cancel{\text{KOH}}}{1 \text{ mol } \cancel{\text{HNO}_3}} \cdot \frac{56,1 \text{ g } \cancel{\text{KOH}}}{1 \text{ mol } \cancel{\text{KOH}}} = 0,022 \text{ g KOH}$$

19. Una disolución de ácido nitroso tiene un pH de 2,5.

Calcule: ($K_a = 4,5 \cdot 10^{-4}$).

- La concentración de ácido nitroso inicial.
- La concentración de ácido nitroso en el equilibrio.
- El grado de disociación del ácido nitroso en estas condiciones, expresado en porcentaje.
- Si a 10 mL de la disolución anterior se le añaden 5 mL de una disolución de hidróxido de sodio 0,10 M, razone si la disolución resultante será ácida, neutra o básica.

(C. Valenciana, 2007)

- a) Hay que calcular C_i , la concentración inicial de ácido nitroso (HNO_2 -débil) a partir del equilibrio de disociación y la constante:

	HNO_2	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	+	H_3O^+
Concentración inicial	C_i				–		–
Concentración equilibrio	$C_i - x$				x		x

Como $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,5} = 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ M} = x$$

Como conocemos $K_a = 4,5 \cdot 10^{-4}$, de la expresión de la constante podemos despejar C_i :

$$K_a = \frac{[\text{NO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]} \rightarrow$$

$$\rightarrow 4,5 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{C_i - x} \rightarrow$$

$$\rightarrow 4,5 \cdot 10^{-4} = \frac{(3,16 \cdot 10^{-3})^2}{C_i - 3,16 \cdot 10^{-3}} \rightarrow C_i = 0,0254 \text{ M}$$

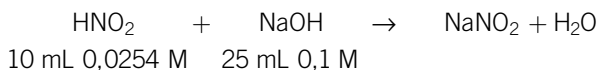
- b) La concentración de ácido en el equilibrio es:

$$C_i - x = 0,0254 \text{ M} - 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ M} = 0,0222 \text{ M}$$

- c) El grado de disociación es la relación entre la parte del ácido disociado y la concentración inicial de ácido:

$$\alpha = \frac{x}{C_i} = \frac{0,0254 \text{ M}}{0,0222 \text{ M}} = 0,1244 \rightarrow 12,44 \%$$

- d) Al mezclar las dos disoluciones tiene lugar la neutralización:



Para razonar el pH de la mezcla tenemos que saber si hay alguno en exceso:

- $n_{\text{NaOH}} = M \cdot V = 0,1 \text{ M} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol base}$
- $n_{\text{HNO}_2} = M \cdot V = 0,0254 \text{ M} \cdot 10 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 2,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol ácido}$

Como la reacción es mol a mol, reaccionarán $2,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de base y el resto quedará en exceso en la disolución, por lo que el pH final de la mezcla será básico ($\text{pH} > 7$).

20. Escriba las reacciones de hidrólisis de las siguientes especies e indique si el pH resultante será ácido, básico o neutro:

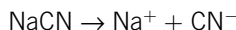
a) NaCN (HCN es un ácido débil).

b) HCl.

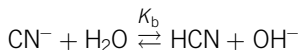
c) NH₄Cl.

(Andalucía, 2007)

- a) El cianuro de sodio es la sal de un ácido débil y una base fuerte:

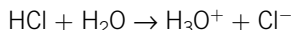


- Na^+ : ácido conjugado muy débil de una base fuerte (NaOH) que no tiene tendencia a reaccionar con el agua.
- CN^- : base conjugada débil de un ácido débil (HCN); sí se hidroliza según la reacción:



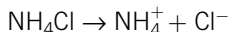
Como en esta hidrólisis se producen iones hidroxilo, $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$ y $\text{pH} > 7$; la disolución es básica.

- b) El HCl es un ácido fuerte que se disocia completamente en disolución acuosa:

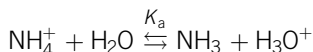


Por tanto, su pH será ácido ($\text{pH} < 7$).

- c) El cloruro de amonio es la sal de una base débil y un ácido fuerte:



- NH_4^+ : ácido conjugado débil de una base débil (NH_3); se hidroliza según la reacción:



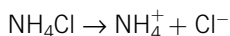
- Cl^- : base conjugada muy débil de un ácido fuerte (HCl); no reacciona con el agua.

Como en esta hidrólisis se producen iones hidronio, $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ y $\text{pH} < 7$; la disolución es ácida.

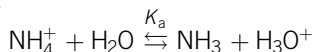
21. Determina el pH de una disolución acuosa que es 0,4 M en cloruro amónico. $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

(Aragón, 2008)

El cloruro amónico (NH_4Cl) es la sal de una base débil y un ácido fuerte:



- NH_4^+ : ácido conjugado débil de una base débil (NH_3); se hidroliza según la reacción:



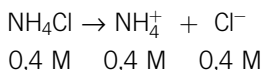
- Cl^- : base conjugada muy débil de un ácido fuerte (HCl); no reacciona con el agua.

Por tanto, para saber el pH de la disolución es necesario calcularlo con la hidrólisis del catión amonio, que es la reacción que tiene lugar. Como es un ácido débil, se hace como en un problema de este tipo.

Calculamos K_a a partir del dato de K_b del amoniaco (base conjugada) y del producto iónico del agua K_w :

$$K_w = K_a \cdot K_b \rightarrow K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,5 \cdot 10^{-10}$$

Para conocer la concentración inicial de ácido tendremos que usar la disociación de la sal:



Como la reacción es mol a mol y la sal está totalmente disociada, la concentración inicial de NH_4Cl coincide con las de sus iones en disolución. Se plantea el equilibrio de hidrólisis, siendo x la parte de catión amonio hidrolizado:

	NH_4^+	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	NH_3	+	H_3O^+
Concentración inicial	0,4				–		–
Concentración equilibrio	$0,4 - x$				x		x

Como conocemos $K_a = 5,5 \cdot 10^{-10}$, hallamos x y, con ello, la concentración de protones:

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \rightarrow 5,5 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{0,4 - x}$$

En las condiciones del problema se puede aproximar $0,4 - x \simeq 0,4$, y finalmente $x = 1,48 \cdot 10^{-5}$.

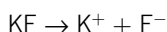
Como $[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 1,48 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, el pH será:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 1,48 \cdot 10^{-5} = 4,83$$

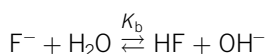
22. Calcule el pH de una disolución acuosa de fluoruro de potasio 1,0 M. K_a (ácido fluorhídrico) = $7,2 \cdot 10^{-4}$.

(C. F. Navarra, 2007)

El fluoruro de potasio (KF) es la sal de un ácido débil y una base fuerte:



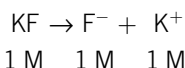
- K^+ : ácido conjugado muy débil de una base fuerte (KOH) que no tiene tendencia a reaccionar con el agua.
- F^- : base conjugada débil de un ácido débil (HF); sí se hidroliza según la reacción:



Para calcular su pH tendremos en cuenta el equilibrio de hidrólisis del ion fluoruro. Hallamos K_b :

$$K_w = K_a \cdot K_b \rightarrow K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{7,2 \cdot 10^{-4}} = 1,4 \cdot 10^{-11}$$

La concentración inicial de la base es:



Planteamos el equilibrio de hidrólisis:

	F^-	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	HF	+	OH^-
Concentración inicial	1				–		–
Concentración equilibrio	$1 - x$				x		x

Como conocemos $K_b = 1,4 \cdot 10^{-11}$, despejamos x y calculamos el pH:

$$K_b = \frac{[\text{HF}][\text{OH}^-]}{[\text{F}^-]} \rightarrow 1,4 \cdot 10^{-11} = \frac{x^2}{1 - x} \rightarrow x = 3,74 \cdot 10^{-6}$$

Como $[\text{OH}^-] = x = 3,74 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, calculando el pOH:

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\log [\text{OH}^-] = -\log 3,74 \cdot 10^{-6} \rightarrow \\ &\rightarrow \text{pOH} = 5,43 \text{ y } \text{pH} = 14 - 5,43 = 8,57 \end{aligned}$$

23. Se dispone en el laboratorio de las siguientes sustancias: HCl , HNO_3 , CH_3COOH , H_2SO_4 , NaCl , KNO_3 , CH_3COONa y K_2SO_4 . Indicar qué par de sustancias permite formar una disolución reguladora del pH.

(P. Asturias, 2007)

En principio, las disoluciones que mejor función tienen como reguladoras del pH son aquellas formadas por un ácido o base débil y su base o ácido conjugado correspondiente.

De todas las sustancias que nos dan, la mezcla de dos de ellas, ácido acético o etanoico (CH_3COOH) y acetato de sodio (o etanoato de sodio), cumplen este requisito, ya que el ácido acético es un ácido orgánico monoprótico débil y el acetato de sodio es una sal que contiene la base conjugada de dicho ácido (CH_3COO^-).

En cursos más avanzados (universitarios) también se estudia la posibilidad de combinar un ácido fuerte con la sal de un ácido débil o una base fuerte con una sal de base débil. Como con las sustancias dadas podría existir una combinación como la mencionada anteriormente, se ha incluido la otra respuesta. Se han elegido los ácidos fuertes HCl y HNO_3 y no el H_2SO_4 , porque tiene dos disociaciones. Evidentemente, la sal de ácido débil no puede ser otra que el CH_3COONa , ya que las otras dos sales incluidas (NaCl y KNO_3) son sales neutras que proceden de ácido fuerte y base fuerte y no cumplen el requisito principal.

- 24. ¿Cuál es el pH de una disolución reguladora que se prepara disolviendo 23,1 g de HCOONa en un volumen suficiente de HCOOH 0,432 M para obtener 500 mL de disolución?**

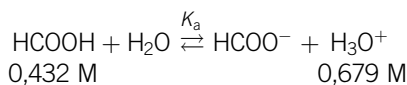
Dato: $\text{p}K_a \text{ HCOOH} = 3,68$.

Para calcular el pH de una disolución reguladora se puede utilizar la ecuación de Henderson-Hasselbach:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]}$$

Calculamos la concentración de la sal en la disolución reguladora:

$$[\text{HCOONa}] = \frac{n_{\text{HCOONa}}}{V} = \frac{\frac{m_{\text{HCOONa}}}{Mm}}{V} = \frac{\frac{23,1 \text{ g}}{68 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{0,500 \text{ L}} = 0,679 \text{ M}$$



Aplicando la ecuación:

$$\text{pH} = 3,75 + \log \frac{[0,679 \text{ M}]}{[0,432 \text{ M}]} \rightarrow \text{pH} = 3,95$$

- 25. Dadas las especies NH_3 , OH^- y HCl , escriba reacciones que justifiquen el carácter ácido o básico de las mismas según la teoría de Brönsted-Lowry. En cada reacción identifique el par ácido/base conjugado.**

(Aragón, 2005)

Reacciones ácido-base

El amoníaco se comporta como una base porque acepta protones del agua:



El ion hidroxilo se comporta también como una base al aceptar el protón de la otra especie:

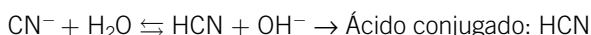


El ácido clorhídrico se comporta como ácido al ceder protones al agua:

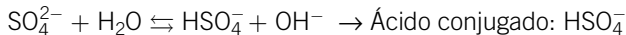


- 26. Señalar de forma razonada de las siguientes especies químicas las que son ácidos o bases según la teoría de Brönsted-Lowry e indicar la especie conjugada (en disolución acuosa) de cada una de ellas: CN^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ . (Canarias, 2005)**

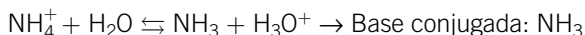
El ion cianuro se comporta como una base porque acepta protones del agua:



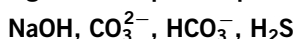
El anión sulfato se comporta también como una base, ya que puede aceptar un protón del agua:



El catión amonio se comporta como ácido al ceder un protón al agua:



- 27. Identifique, según la teoría de Brönsted-Lowry, comportamientos ácido, básico o ambos para las siguientes especies químicas:**

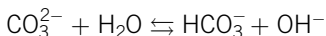


(C. F. Navarra, 2007)

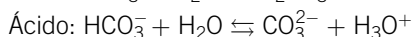
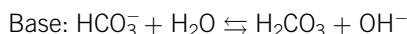
El hidróxido de sodio se comporta como una base de Arrhenius, ya que libera iones hidroxilo en disolución acuosa:



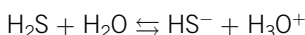
El anión carbonato solo se puede comportar como base, ya que solo acepta protones:



El anión bicarbonato es una sustancia anfótera, ya que puede aceptar protones, comportándose como base, o cederlos, comportándose como ácido:



El sulfuro de hidrógeno se comporta como ácido, cediendo protones:



28. Sea una disolución acuosa 1 M de un ácido débil monoprótico cuya $K_a = 10^{-5}$ a 25 °C. Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas.

- a) Su pH será mayor que 7.
- b) El grado de disociación será aproximadamente 0,5.
- c) El grado de disociación aumenta si se diluye la disolución.
- d) El pH aumenta si se diluye la disolución.

(C. Madrid, 2008)

- a) Esta afirmación es falsa. Si se trata de la disolución de un ácido, aunque sea débil, el pH debe ser menor que 7, ya que sabemos que:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ y en una disolución ácida } [\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-] \\ [\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ y } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow \text{pH} < 7$$

- b) Un grado de disociación de valor 0,5 correspondería a un ácido disociado al 50 %, lo que es imposible para una disolución de un ácido débil con una constante de orden 10^{-5} y una concentración 1 M. En caso de duda, al tener todos los datos, se podría calcular el grado de disociación por aproximación, obteniendo un valor de $\alpha = 3,16 \cdot 10^{-3}$ (0,32 %).
- c) Esta afirmación es verdadera. Como la constante de equilibrio es constante, si la temperatura no varía, la relación entre la concentración inicial y el grado de disociación se debe mantener constante. Por tanto, si disminuye mucho la concentración de la disolución, el ácido estará más disociado:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \rightarrow 10^{-5} = \frac{C_i \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

El alumno debe tener en cuenta que en el caso de disoluciones muy diluidas las aproximaciones dejan de ser válidas precisamente porque el grado de disociación aumenta mucho y deja de ser despreciable.

- d) Esta afirmación es verdadera, ya que al disminuir la concentración de ácido inicial lo hace también la de protones y, por tanto, la disolución será menos ácida, aumentando el pH:

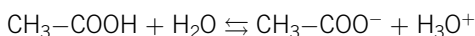
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+], \text{ en una dilución } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{final}} < [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{inicial}} \rightarrow \\ \rightarrow \text{pH}_{\text{final}} > \text{pH}_{\text{inicial}}$$

Es necesario que los alumnos se den cuenta de que a pesar de que al diluir una disolución aumenta el grado de disociación, el producto de la concentración por el grado de disociación, es decir, la concentración de protones, disminuye, con lo que la disolución es menos ácida y aumenta el pH. Si siguen teniendo dudas (lo que es bastante frecuente), lo mejor es hacer un problema numérico de este tipo (actividad 36 de la página 273 del libro, por ejemplo) para que al calcularlo no se les olvide.

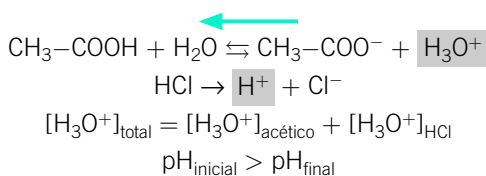
29. La constante de acidez del ácido acético vale: $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Indica, justificando brevemente la respuesta y suponiendo que el volumen no se modifica, cómo afectará al pH de una disolución de ácido acético, la adición de:

a) Ácido clorhídrico. b) Acetato de sodio. c) Cloruro de sodio.
(Aragón, 2006)

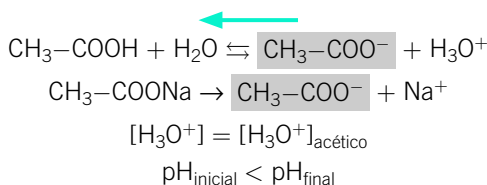
Para contestar a las cuestiones es necesario tener en cuenta en primer lugar el equilibrio iónico del ácido acético:



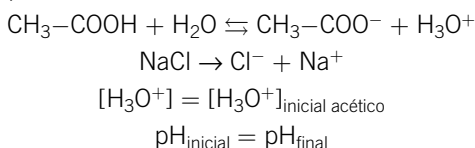
- a) Al añadir ácido clorhídrico estamos aumentando la concentración de protones de la disolución (efecto ion común). Para oponerse a esta modificación el equilibrio de disociación del ácido acético se desplaza hacia la izquierda, disminuyendo la concentración de protones (provenientes del ácido acético) e ion acetato, y aumentando la de ácido acético. Pero como hemos añadido un ácido fuerte, la concentración de protones total de la disolución aumentará, con lo que el pH de la mezcla disminuirá.



- b) Al añadir acetato de sodio, la concentración de ion acetato aumenta (efecto ion común) y desplaza el equilibrio del ácido acético hacia la izquierda, disminuyendo la concentración de protones y aumentando la de ácido acético. Como no hay otro aporte de protones, el pH de la mezcla aumentará, habiéndose formado además una disolución tampón.



- c) La adición de cloruro de sodio, que es una sal que no contiene ninguno de los dos iones que forman parte del equilibrio de disociación del ácido acético y que además no sufre hidrólisis, no afecta al pH de la disolución.



30. En disoluciones de la misma concentración de dos ácidos débiles monopróticos HA y HB se comprueba que $[A^-]$ es mayor que $[B^-]$. 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.**

(R. Murcia, 2007)

Es necesario tener en cuenta los equilibrios de disociación de los ácidos:



- a) Esta afirmación es verdadera. Si la concentración del ion A^- es mayor que la del B^- , quiere decir que el ácido HA está más disociado, el equilibrio está más desplazado hacia la derecha y, por tanto, es más fuerte que el ácido HB.
- b) Esta afirmación es falsa, ya que si el primer equilibrio está más desplazado hacia la formación de iones, es porque la constante de disociación es mayor para el ácido HA que para el HB.
- c) Esta afirmación es falsa. Cuanto mayor es la concentración de protones de una disolución, mayor es su acidez y menor es su pH. Si el ácido HA es más fuerte que el HB, esto quiere decir que su concentración de protones es mayor y su pH es menor.

31. Justifica la variación, si la hay, del grado de disociación cuando se diluye con agua una disolución 0,5 M de ácido acético.

(Aragón, 2007)

Al diluir una disolución de un ácido o una base, si no varía la temperatura no hay variación en el valor de la constante de disociación. Como la relación entre las concentraciones iniciales y el grado de disociación se tiene que mantener, si disminuye la concentración inicial de ácido o base, el grado de disociación debe aumentar. (Ver el ejercicio 28, apartado c.)

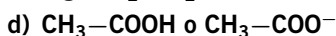
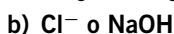
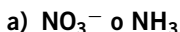
32. Razona la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

- 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.**
- d) El ácido sulfúrico es un ácido fuerte porque tiene dos hidrógenos en la estructura molecular.**

(Islas Baleares, 2007)

- a) Esta afirmación es falsa. Cuanto más débil es un ácido, menor es la concentración de protones en la disolución y mayor es el pH de la misma.
- b) Esta afirmación es verdadera. Cuanto más fuerte es un ácido, más débil es su base conjugada. Se podría decir incluso que si un ácido es muy fuerte, su base conjugada es muy débil.
- c) Esta afirmación es falsa. La concentración de la disolución de un ácido es independiente de su fuerza. La concentración puede ser mayor (concentrada) o menor (diluida) para el mismo ácido.
- d) Esta afirmación es falsa. El ácido sulfúrico se considera un ácido fuerte porque las constantes de acidez de los equilibrios en los que pierde el primer y segundo protón son muy altas y, por tanto, se disocia con mucha facilidad. La fuerza de un ácido es independiente del número de átomos de hidrógeno que contenga.

33. Justifique con cuál de las dos especies químicas de cada apartado reaccionará el HF (acuoso) en mayor medida. Escriba las reacciones correspondientes:



Datos: (K_a/K_b):

• $\text{HF} = 6,6 \cdot 10^{-4}$

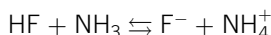
• $\text{HAc} = 1,85 \cdot 10^{-5}$

• $\text{NH}_3 = 1,8 \cdot 10^{-5}$

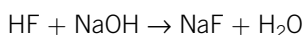
(C. Madrid, 2004)

El ácido fluorhídrico (HF) es un ácido relativamente débil ($K_a = 6,6 \cdot 10^{-4}$), que se comportará cediendo un protón a una especie capaz de aceptarlo.

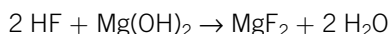
- a) El anión nitrato (NO_3^-) se comportará como base muy débil, ya que proviene de la disociación de un ácido muy fuerte (HNO_3) y tendrá poca tendencia a aceptar protones. El amoníaco (NH_3) se comporta como una base relativamente débil que sí tendrá tendencia a aceptar protones, generando la especie NH_4^+ . Por tanto, el ácido HF tendrá más tendencia a reaccionar con el amoníaco según la reacción:



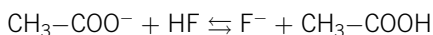
- b) El anión cloruro (Cl^-) es una base muy débil que proviene de la disociación de un ácido muy fuerte (HCl) y no tendrá tendencia a aceptar protones. El hidróxido de sodio (NaOH) es una base fuerte y reaccionará con el ácido fluorhídrico neutralizándolo según la reacción:



- c) El hidróxido de magnesio (Mg(OH)_2) es una base fuerte que reaccionará con el HF neutralizándolo y tendrá, por tanto, más tendencia a reaccionar con él que el agua, que se comporta como una base débil.



- d) El ácido acético ($\text{CH}_3\text{—COOH}$) no tiene tendencia a aceptar el protón del HF, ya que también es un ácido. Por tanto, en este caso está claro que la especie que reaccionará será el ion acetato ($\text{CH}_3\text{—COO}^-$) que sí puede aceptar un protón del ácido fluorhídrico:



34. A 25 °C, una disolución de amoníaco contiene 0,17 g de este compuesto por litro y está ionizado en un 4,24 %. Calcule:

a) La constante de ionización del amoníaco a la temperatura mencionada.

b) El pH de la disolución.

(Andalucía, 2006)

- a) Para calcular la constante hallamos la concentración inicial de amoníaco y planteamos el equilibrio de ionización, sabiendo que $\alpha = 0,0424$.

$$[\text{NH}_3] = \frac{n_{\text{NH}_3}}{V} = \frac{\frac{0,17 \text{ g}}{17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{1,0 \text{ L}} = \frac{0,01 \text{ mol}}{1,0 \text{ L}} = 0,01 \text{ M}$$

	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$			
Concentración inicial	0,01		—	—
Concentración equilibrio	$0,01 \cdot (1 - \alpha)$		$0,01\alpha$	$0,01\alpha$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{0,01\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{0,01 \cdot 0,0424^2}{0,9576} = 1,877 \cdot 10^{-5}$$

- b) Para calcular el pH partimos de la concentración de iones hidroxilo:

$$[\text{OH}^-] = 0,01\alpha = 0,01 \cdot 0,0424 = 4,24 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Calculando el pOH:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 4,24 \cdot 10^{-4} = 3,37 \rightarrow \text{pOH} = 3,37$$

$$14 = \text{pOH} + \text{pH} \rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} \rightarrow \text{pH} = 10,63$$

35. El ácido butanoico es un ácido débil de $K_a = 1,85 \cdot 10^{-5}$.

Calcule:

- El grado de disociación de una disolución 0,02 M del ácido butanoico.
- El pH de la disolución 0,02 M.
- El pH de la disolución que resulta de añadir 0,05 moles de HCl a 250 mL de una disolución 0,02 M de ácido butanoico.

Suponer que no hay variación de volumen.

(C. Madrid, 2007)

- Para calcular el grado de disociación planteamos el equilibrio y utilizamos los datos:

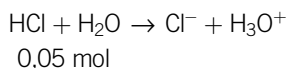
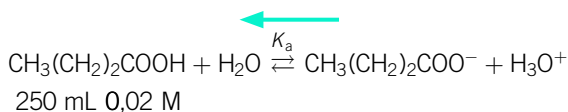
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Concentración inicial	0,02		–	–
Concentración equilibrio	$0,02 \cdot (1 - \alpha)$		$0,02\alpha$	$0,02\alpha$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{BuO}^-]}{[\text{HBu}]} = \frac{0,02 \alpha^2}{1 - \alpha} = 1,85 \cdot 10^{-5} \rightarrow \alpha = 0,03$$

- Calculamos el pH:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,02\alpha = -\log 6,0 \cdot 10^{-4} = 3,22$$

- Se trata de un problema de efecto ion común en equilibrio ácido-base. Se plantea la disociación del ácido butanoico y la del clorhídrico. Como el H_3O^+ es un ion común y el butanoico es un ácido débil, su equilibrio de disociación estará desplazado hacia el ácido y habrá menos protones en disolución de los que habría si estuviera él solo.



La cantidad de sustancia de cada uno es:

- $n_{\text{HBu}} = M \cdot V = 0,02 \text{ M} \cdot 250 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
- $n_{\text{HCl}} = 0,05 \text{ mol}$

Como el HCl es un ácido fuerte y se disocia totalmente,

$$n_{\text{HCl}} = n_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

El equilibrio ácido-base tras la adición del HCl, llamando x al número de moles de butanoico que se disocian, es:

	HBu	+	H ₂ O	⇌	BuO ⁻	+	H ₃ O ⁺
n equilibrio	0,005 - x				x		0,05 + x

Como conocemos $K_a = 1,85 \cdot 10^{-5}$, podemos escribir la expresión:

$$K_a = \frac{[\text{BuO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HBu}]} = \frac{\frac{n_{\text{BuO}^-} \cdot n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{V_{\text{TOTAL}}^2}}{\frac{n_{\text{HBu}}}{V_{\text{TOTAL}}}} \rightarrow$$

$$\rightarrow 1,85 \cdot 10^{-5} = \frac{\frac{(0,05 + x) \cdot x}{0,250^2}}{\frac{0,005 - x}{0,250}} = \frac{(0,05 + x) \cdot x}{0,250 \cdot (0,005 - x)}$$

Como x es despreciable frente a las concentraciones de HBu y H_3O^+ , se puede simplificar la expresión:

$$1,85 \cdot 10^{-5} = \frac{0,05 \cdot x}{0,25 \cdot 0,005} \rightarrow x = 4,625 \cdot 10^{-7}$$

Hallamos el pH a partir de la concentración total de protones provenientes de los dos ácidos:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{TOTAL}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HBu}} =$$

$$= \frac{n_{\text{HCl}} + n_{\text{HBu}}}{V_{\text{TOTAL}}} = \frac{0,05 + x \text{ mol}}{0,25 \text{ L}} = 0,2 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,2 \rightarrow \text{pH} = 0,699$$

Como se puede ver, la concentración de protones procedentes del ácido butanoico es despreciable frente a la de protones procedentes del ácido clorhídrico. Pero esto se sabe después de haber hecho todos los cálculos y no antes, ya que en otras situaciones sí podría ser importante la aportación de la especie débil (ver los ejercicios 9 de la página 246 y 41 de la página 273 del libro).

36. Una disolución acuosa de amoníaco de uso doméstico tiene de densidad $0,85 \text{ g cm}^{-3}$ y el 8 % de NH_3 en masa. Dato: $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
- Calcule la concentración molar de amoníaco en dicha disolución.
 - Si la disolución anterior se diluye 10 veces, calcule el pH de la disolución resultante.
 - Determine las concentraciones de todas las especies (NH_3 , NH_4^+ , OH^- y H^+) en la disolución diluida 10 veces.

(C. Madrid, 2006)

Reacciones ácido-base

- a) Para calcular la molaridad de la disolución inicial utilizamos factores de conversión y los datos de la disolución comercial:

$$[\text{NH}_3] = \frac{0,85 \text{ g dis. NH}_3}{1 \text{ mL dis.}} \cdot \frac{1000 \text{ mL dis. NH}_3}{1 \text{ L dis. NH}_3} \cdot \frac{8 \text{ g NH}_3}{100 \text{ g dis. NH}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17 \text{ g NH}_3} = 4 \text{ M}$$

- b) Calculamos la molaridad de la disolución diluida sabiendo que el volumen final es 10 veces el volumen inicial:

$$M_{\text{cc}} \cdot V_{\text{cc}} = M_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}}$$

$$4 \text{ M} \cdot \cancel{V(\text{L})} = M_{\text{dil}} \cdot 10 \cancel{V(\text{L})} \rightarrow M_{\text{dil}} = 0,4 \text{ M}$$

Ahora calculamos el pH sabiendo que se trata de una base débil:

	NH_2	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	NH_4^+	+	OH^-
Concentración inicial	C_i				–		–
Concentración equilibrio	$0,4 \cdot (1 - \alpha)$				$0,4\alpha$		$0,4\alpha$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{0,4\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Aproximando y despejando, $\alpha = 6,71 \cdot 10^{-3}$.

Por tanto, $[\text{OH}^-] = 2,68 \cdot 10^{-3}$.

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 2,57; \text{ y como } \text{pH} + \text{pOH} = 14 \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{pH} = 11,43$$

- c) Como piden la concentración de todas las especies en el equilibrio, además de las que aparecen en la tabla, no debemos olvidar la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ proveniente del equilibrio iónico del agua. De la tabla:

- $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 0,4\alpha = 2,68 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
- $[\text{NH}_3] = 0,4 \cdot (1 - \alpha) = 0,397 \text{ M}$

Del equilibrio iónico del agua:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \rightarrow$$

$$\rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{2,68 \cdot 10^{-3}} = 3,73 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

37. Una disolución 0,01 M de ácido hipocloroso tiene un pH de 4,75. Calcular la constante de disociación de este ácido.

(Cantabria, 2005)

Calculamos la constante a partir del pH y de la concentración inicial de ácido teniendo en cuenta el equilibrio de disociación:

	HClO	+	H ₂ O	⇌	ClO ⁻	+	H ₃ O ⁺
Concentración inicial	0,01				-		-
Concentración equilibrio	0,01 - x				x		x

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log x = 4,75 \rightarrow x = 1,78 \cdot 10^{-5}$$

Ahora podemos calcular la constante de disociación, K_a :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = \frac{x^2}{0,01 - x} =$$

$$= \frac{(1,78 \cdot 10^{-5})^2}{0,01 - 1,78 \cdot 10^{-5}} = 3,17 \cdot 10^{-8} \rightarrow K_a = 3,17 \cdot 10^{-8}$$

- 38.** Para preparar 0,50 L de disolución de ácido acético 1,2 M se dispone de un ácido acético comercial del 96 % de riqueza en peso y densidad 1,06 g/mL.

Sabiendo que k_a (acético) = $1,8 \cdot 10^{-5}$, calcule:

- El volumen de disolución de ácido acético comercial necesario para preparar la disolución deseada.
- El pH de la disolución obtenida.
- El grado de disociación del ácido acético en la disolución preparada.

(Aragón, 2005)

- Calculamos la molaridad de la disolución comercial y la cantidad necesaria de la misma para preparar la diluida:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{comercial}} = \frac{1,06 \text{ g dis.}}{1 \text{ mL dis.}} \cdot \frac{1000 \text{ mL dis.}}{1 \text{ L dis.}} \cdot$$

$$\cdot \frac{96 \text{ g ácido}}{100 \text{ g dis.}} \cdot \frac{1 \text{ mol ácido}}{60 \text{ g ácido}} = 16,96 \text{ M}$$

$$M_{\text{cc}} \cdot V_{\text{cc}} = M_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}} \rightarrow$$

$$\rightarrow V_{\text{cc}} = \frac{M_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}}}{M_{\text{cc}}} = \frac{1,2 \text{ M} \cdot 0,5 \text{ L}}{16,96 \text{ M}} = 0,035 \text{ L (35 mL)}$$

- b) Conociendo la constante, planteamos el equilibrio de disociación y hallamos el grado de disociación y el pH:

	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Concentración inicial	1,2		–	–
Concentración equilibrio	$1,2 \cdot (1 - \alpha)$		$1,2\alpha$	$1,2\alpha$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{1,2\alpha^2}{1 - \alpha} = 1,8 \cdot 10^{-5} \rightarrow \alpha = 3,87 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 1,2\alpha = -\log 4,65 \cdot 10^{-3} = 2,33$$

- c) Ver el apartado anterior: $\alpha = 3,87 \cdot 10^{-3}$.

39. Una disolución acuosa de ácido cianhídrico (HCN) 0,01 M tiene un pH de 5,6. Calcule:

- a) La concentración de todas las especies químicas presentes.**
b) El grado de disociación de HCN y el valor de su constante de acidez.

(Andalucía, 2007)

- a) A partir del valor del pH y del equilibrio calculamos la concentración de todas las especies químicas presentes sin olvidar el ion hidroxilo:

	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Concentración inicial	0,01		–	–
Concentración equilibrio	$0,01 - x$		x	x

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log x = 5,6 \rightarrow x = 2,51 \cdot 10^{-6}$$

De la tabla:

- $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CN}^-] = 2,51 \cdot 10^{-6} \text{ M}$
- $[\text{HCN}] = 0,01 - x = 9,997 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Del equilibrio iónico del agua:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \rightarrow [\text{OH}^-] = 3,98 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

- b) Calculamos el grado de disociación y la constante de acidez:

$$\alpha = \frac{x}{C_i} = \frac{2,51 \cdot 10^{-6}}{0,01} = 2,51 \cdot 10^{-4}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = \frac{x^2}{0,01 - x} = \frac{(2,51 \cdot 10^{-6})^2}{0,01 - 2,51 \cdot 10^{-6}} = 6,30 \cdot 10^{-10} \rightarrow K_a = 6,30 \cdot 10^{-10}$$

40. El ácido láctico es el responsable de las «agujetas» que padecemos después de realizar un ejercicio físico intenso sin estar acostumbrados a ello. Desde el punto de vista químico, se trata de un ácido débil que podemos indicar como HL. Al medir el pH de una disolución 0,05 M de este ácido, se obtiene un valor de 2,59. Calcula:

- La concentración de H^+ en la disolución.
- El valor de su constante de acidez.
- La concentración de OH^- de la disolución.

(Castilla-La Mancha, 2007)

- a) A partir del valor del pH y del equilibrio calculamos la concentración de protones:

	$\text{HL} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{L}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Concentración inicial	0,05		–	–
Concentración equilibrio	$0,05 - x$		x	x

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log x = 2,59 \rightarrow x = 2,57 \cdot 10^{-3} \rightarrow$$

$$\rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,57 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

- b) El valor de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{L}^-]}{[\text{HL}]} = \frac{x^2}{0,05 - x} = \frac{(2,57 \cdot 10^{-3})^2}{0,05 - 2,51 \cdot 10^{-3}} =$$

$$= 1,39 \cdot 10^{-4} \rightarrow K_a = 1,39 \cdot 10^{-4}$$

- c) Del equilibrio iónico del agua:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \rightarrow [\text{OH}^-] = 3,89 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

41. Calcule el pH de una disolución 0,2 M de ácido metanoico ($K_a = 1,0 \cdot 10^{-4}$). Calcule ahora el pH y el grado de disociación del ácido fórmico cuando a 40 mL de dicha disolución se le añaden 10 mL de HNO_3 0,05 M.

(La Rioja, 2005)

Primero calculamos el pH de la disolución de ácido metanoico (HCOOH):

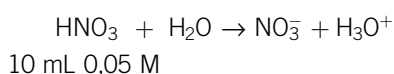
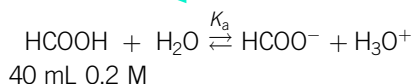
	$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Concentración inicial	0,2		–	–
Concentración equilibrio	$0,2 - x$		x	x

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{x^2}{0,2 - x} = 1,0 \cdot 10^{-4} \rightarrow x = 4,47 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log x = -\log 4,47 \cdot 10^{-3} = 2,35$$

Reacciones ácido-base

La segunda parte corresponde a una mezcla de ácido fuerte y débil, donde hay que tener en cuenta el efecto ion común en equilibrio ácido-base. Se plantea la disociación del ácido metanoico y la del clorhídrico. Al ser el H_3O^+ un ion común, el equilibrio del ácido metanoico está desplazado hacia la izquierda y habrá menos protones de los que había antes de añadir el ácido nítrico.



La cantidad de sustancia de cada uno es:

- $n_{\text{HCOOH}} = M \cdot V = 0,2 \text{ M} \cdot 40 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
- $n_{\text{HNO}_3} = M \cdot V = 0,05 \text{ M} \cdot 10 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

El HNO_3 es un ácido fuerte y se disocia totalmente: $n_{\text{HNO}_3} = n_{\text{H}_3\text{O}^+}$.
El nuevo equilibrio será:

	HCOOH	+	H ₂ O	↔	HCOO ⁻	+	H ₃ O ⁺
<i>n</i> equilibrio	0,008 - <i>x</i>				<i>x</i>		0,0005 + <i>x</i>

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{\frac{n_{\text{HCOO}^-} \cdot n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{V_{\text{TOTAL}}^2}}{\frac{n_{\text{HCOOH}}}{V_{\text{TOTAL}}}} \rightarrow$$

$$\rightarrow 1,0 \cdot 10^{-4} = \frac{\frac{(0,0005 + x) \cdot x}{0,050^2}}{\frac{0,008 - x}{0,050}} = \frac{(0,0005 + x) \cdot x}{0,05 \cdot (0,008 - x)}$$

Como x es despreciable frente a las concentraciones de HCOOH y H_3O^+ , se puede simplificar la expresión:

$$1,0 \cdot 10^{-4} = \frac{0,0005 \cdot x}{0,05 \cdot 0,008} \rightarrow x = 8,0 \cdot 10^{-5}$$

Hallamos el pH a partir de la concentración total de protones provenientes de los dos ácidos:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{TOTAL}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HNO}_3} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCOOH}} = \frac{n_{\text{HNO}_3} + n_{\text{HCOOH}}}{V_{\text{TOTAL}}} =$$

$$= \frac{0,0005 + x \text{ mol}}{0,05 \text{ L}} = \frac{0,0005 + 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{0,05 \text{ L}} = 0,0116 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,0116 \rightarrow \text{pH} = 1,94$$

En este caso la concentración de protones no es tan despreciable como en ejercicios anteriores. El pH sin tener en cuenta el equilibrio del ácido metanoico sería 2, y aunque parezca una variación muy pequeña, en análisis químico sí sería significativo.

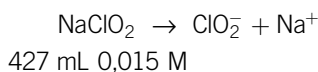
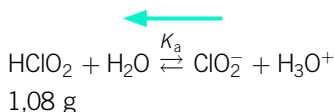
El grado de disociación del ácido metanoico tras la adición de ácido nítrico será:

$$\alpha = \frac{x}{n_i} = \frac{8,0 \cdot 10^{-5}}{0,008} = 0,01$$

42. Se añaden 1,08 g de HClO_2 a 427 mL de una disolución de NaClO_2 0,015 M. Admitiendo que el volumen de la disolución no varía, calcula las concentraciones finales de todas las especies presentes sabiendo que la constante de ionización del ácido HClO_2 es $K_a = 1,1 \cdot 10^{-2}$.

(Aragón, 2006)

Se trata también de un problema de efecto ion común en equilibrio ácido-base, aunque en este caso el ion común no es el protón, sino el ion clorito (ClO_2^-). La forma de resolverlo es igual.



La cantidad de sustancia de cada uno es:

$$\bullet n_{\text{HClO}_2} = \frac{m}{Mm} = \frac{1,08 \text{ g}}{68,45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0158 \text{ mol}$$

$$\bullet n_{\text{NaClO}_2} = M \cdot V = 0,015 \text{ M} \cdot 427 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 6,405 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Como el NaClO_2 es una sal, $n_{\text{NaClO}_2} = n_{\text{ClO}_2^-}$.

El equilibrio tras el efecto ion común será:

	HClO_2	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	ClO_2^-	+	H_3O^+
n equilibrio	$0,0158 - x$				$6,405 \cdot 10^{-3} + x$		x

$$K_a = \frac{[\text{ClO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HClO}_2]} = \frac{\frac{n_{\text{ClO}_2^-} \cdot n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{V_{\text{TOTAL}}^2}}{\frac{n_{\text{HClO}_2}}{V_{\text{TOTAL}}}} \rightarrow$$

$$\rightarrow 1,1 \cdot 10^{-2} = \frac{\frac{(0,0064 + x) \cdot x}{0,427^2}}{\frac{0,0158 - x}{0,427}} = \frac{(0,0064 + x) \cdot x}{0,427 \cdot (0,0158 - x)}$$

Reacciones ácido-base

Como el valor de la constante de acidez del HClO_2 es relativamente alto, en este caso es mejor resolver la ecuación:

$$0 = x^2 + 0,011097x - 7,42 \cdot 10^{-5} \rightarrow x = 4,698 \cdot 10^{-3}$$

Las concentraciones de las especies implicadas son:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n}{V_{\text{TOTAL}}} = \frac{x \text{ mol}}{0,427 \text{ L}} = \frac{4,698 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,427 \text{ L}} = 0,011 \text{ M}$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \rightarrow$$

$$\rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{0,011} = 9,09 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$

$$[\text{ClO}_2^-] = \frac{n}{V_{\text{TOTAL}}} =$$

$$= \frac{0,0064 + x \text{ mol}}{0,427 \text{ L}} = \frac{0,0064 + 4,698 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,427 \text{ L}} = 0,026 \text{ M}$$

$$[\text{HClO}_2] = \frac{n}{V_{\text{TOTAL}}} =$$

$$= \frac{0,016 - x \text{ mol}}{0,427 \text{ L}} = \frac{0,016 - 4,698 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,427 \text{ L}} = 0,026 \text{ M}$$

43. Se disuelven 23 g de ácido metanoico, HCOOH , en agua hasta obtener 10 L de disolución. La concentración de H_3O^+ es 0,003 M.

Calcule:

a) El grado de disociación del ácido en disolución.

b) El valor de la constante K_a .

(Andalucía, 2007)

- a) Calculamos la concentración de ácido metanoico y, utilizando el equilibrio de disociación, los datos que se piden:

$$[\text{HCOOH}] = \frac{n}{V} = \frac{\frac{m}{Mm}}{V} = \frac{\frac{23 \text{ g}}{46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{10 \text{ L}} = 0,05 \text{ M}$$

	$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Concentración inicial	0,05		–	–
Concentración equilibrio	$0,05 - x$		x	$x = 0,003 \text{ M}$

Como tenemos directamente el dato de la concentración de protones podemos calcular el grado de disociación:

$$\alpha = \frac{x}{C_i} = \frac{0,003}{0,05} = 0,06 \text{ (6 \%)}$$

b) Calculamos el valor de K_a a partir de la expresión:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{x^2}{0,05 - x} = \frac{0,003^2}{0,05 - 0,003} = 1,91 \cdot 10^{-4} \rightarrow K_a = 1,91 \cdot 10^{-4}$$

- 44. Se prepara una disolución de un ácido débil como el acético (etanoico) disolviendo 0,3 moles de este ácido en agua. El volumen total de la disolución es de 0,05 L. Si la disolución resultante tiene un pH = 2, ¿cuál es la concentración molar de los iones hidronio? Calcule la constante de acidez del acético.**

(Galicia, 2006)

a) Calculamos la concentración de ácido acético y utilizamos el equilibrio de disociación:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{n}{V} = \frac{0,3 \text{ mol}}{0,05 \text{ L}} = 6 \text{ M}$$

	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Concentración inicial	6		–	–
Concentración equilibrio	$6 - x$		x	x

Como tenemos directamente el dato de la concentración de protones podemos calcular el grado de disociación:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log x = 2 \rightarrow x = 0,01 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,01 \text{ M}$$

b) Calculamos el valor de K_a a partir de la expresión:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x^2}{6 - x} = \frac{0,01^2}{6 - 0,01} = 1,67 \cdot 10^{-5} \rightarrow K_a = 1,67 \cdot 10^{-5}$$

- 45. ¿Cuál es el porcentaje de ionización del ácido acético en agua para las dos concentraciones siguientes: 0,6 M y $6,0 \cdot 10^{-4}$ M. Explicar la diferencia en el resultado. ($K_a = 1,85 \cdot 10^{-5}$.)**

(Castilla y León, 2006)

Reacciones ácido-base

Planteamos el equilibrio iónico y calculamos el grado de disociación para cada una de las dos concentraciones iniciales:

	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Concentración inicial	C_i		–	–
Concentración equilibrio	$C_i \cdot (1 - \alpha)$		$C_i \cdot \alpha$	$C_i \cdot \alpha$

Cálculos para $C_i = 0,6 \text{ M}$ (se puede aproximar):

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{0,6\alpha^2}{1 - \alpha} = 1,85 \cdot 10^{-5} \rightarrow \alpha = 5,55 \cdot 10^{-3}$$

Cálculos para $C_i = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (no se puede aproximar, la disolución está muy diluida):

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{6 \cdot 10^{-4} \alpha^2}{1 - \alpha} = 1,85 \cdot 10^{-5} \rightarrow$$

$$\rightarrow 6 \cdot 10^{-4} \alpha^2 + 1,85 \cdot 10^{-5} \alpha - 1,85 \cdot 10^{-5} = 0 \rightarrow \alpha = 0,16$$

46. Normalmente el ácido fluorhídrico concentrado tiene una concentración del 49 % en peso y una densidad de 1,17 g/mL.

a) Calcule la molaridad de dicha disolución.

b) Calcule su pH, sabiendo que $K_a = 3,55 \cdot 10^{-4}$.

c) Si se mezclan 450 mL de esta disolución con 750 mL de disolución de ácido fluorhídrico 2,5 M, ¿cuál será la molaridad de la disolución resultante?

(La Rioja, 2006)

a) La molaridad de la disolución comercial es:

$$[\text{HF}]_{\text{comercial}} = \frac{1,17 \text{ g dis.}}{1 \text{ mL dis.}} \cdot \frac{1000 \text{ mL dis.}}{1 \text{ L dis.}} \cdot \frac{49 \text{ g ácido}}{100 \text{ g dis.}} \cdot \frac{1 \text{ mol ácido}}{20 \text{ g ácido}} = 28,67 \text{ M}$$

b) Conociendo la constante, planteamos el equilibrio de disociación y calculamos el pH:

	$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Concentración inicial	28,67		–	–
Concentración equilibrio	$28,67 - x$		x	x

Entonces:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = \frac{x^2}{28,67 - x} = 3,55 \cdot 10^{-4} \rightarrow$$

$$\rightarrow 0 = x^2 + 3,55 \cdot 10^{-4} x - 0,0102 \rightarrow x = 0,1008$$

El pH será:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log x = -\log 0,1008 = 0,996 \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{pH} = 0,996$$

c) Calculamos ahora la molaridad de la mezcla, siendo los dos ácidos iguales:

- $n_{\text{HF cc}} = M \cdot V = 28,67 \text{ M} \cdot 450 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 12,90 \text{ mol}$
- $n_{\text{HF dil}} = M \cdot V = 2,5 \text{ M} \cdot 750 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 1,875 \text{ mol}$

Y queda:

$$[\text{HF}]_{\text{mezcla}} = \frac{n_{\text{HF cc}} + n_{\text{HF dil}}}{V_{\text{TOTAL}}} = \frac{12,90 + 1,875 \text{ mol}}{1,2 \text{ L}} = 12,31 \text{ M}$$

- 47. Escribir la reacción del ácido acético con el agua, la expresión de la constante de acidez y calcular el pH de una disolución 0,25 M de ácido acético. Escribir la reacción de la base conjugada del ácido acético con el agua, la expresión de la constante de basicidad y calcular su valor numérico. K_a (acético) = $1,8 \cdot 10^{-5}$.**

(P. Asturias, 2007)

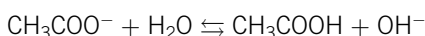
Planteamos el equilibrio:

	$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Concentración inicial	0,25		–	–
Concentración equilibrio	$0,25 - x$		x	x

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{x^2}{0,25 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5} \rightarrow x = 2,12 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log x = 2,67$$

La reacción de hidrólisis de la base conjugada, la expresión de la constante y su valor numérico son:



$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]}$$

$$K_w = K_a \cdot K_b \rightarrow K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,55 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

48. Las disoluciones de ácido «fórmico» (metanoico) pueden producir dolorosas quemaduras en la piel; de hecho, algunas hormigas (*Formica*) utilizan este ácido en sus mecanismos de defensa. Se dispone de 250 mL de una disolución de metanoico que contiene 1,15 g de este ácido.

Dato: $K_a = 2 \cdot 10^{-4}$.

- a) Calcule el pH de esta disolución.
 b) Si a 9 mL de la disolución anterior se le añaden 6 mL de una disolución de NaOH 0,15 M, explique si la disolución resultante será ácida, neutra o básica.

(C. Valenciana, 2006)

- a) Calculamos la concentración inicial, planteamos el equilibrio y hallamos el pH:

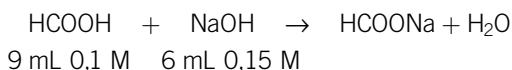
$$[\text{HCOOH}] = \frac{n}{V} = \frac{\frac{m}{Mm}}{V} = \frac{\frac{1,15 \text{ g}}{46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{0,250 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}$$

	$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Concentración inicial	0,1		–	–
Concentración equilibrio	$0,1 - x$		x	x

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{x^2}{0,1 - x} = 2 \cdot 10^{-4} \rightarrow x = 4,47 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log x = 2,35$$

- b) Se trata de una reacción de neutralización ácido-base. Como la reacción es mol a mol, calculamos la cantidad de sustancia de cada especie para saber el pH de la mezcla.

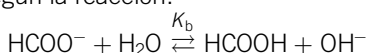


- $n_{\text{NaOH}} = M \cdot V = 0,15 \text{ M} \cdot 6 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol base}$
- $n_{\text{HCOOH}} = M \cdot V = 0,1 \text{ M} \cdot 9 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol ácido}$

Como la cantidad de sustancia de ambas especies es la misma, para conocer el pH final recurrimos a la hidrólisis de la sal:



- Na^+ : ácido conjugado muy débil de una base fuerte (NaOH) que no tiene tendencia a reaccionar con el agua.
- HCOO^- : base conjugada débil de un ácido débil (HCOOH); se hidroliza según la reacción:



Como en esta hidrólisis se producen iones hidroxilo, $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$ y $\text{pH} > 7$; la disolución será básica.

49. Calcular el pH de una disolución de amoníaco 0,1 M si $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ y el volumen de esta disolución necesario para neutralizar 100 mL de ácido sulfúrico 0,2 M.

(País Vasco, 2006)

Planteamos el equilibrio iónico y calculamos el pH a partir de la expresión de K_b :

	NH_3	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	NH_4^+	+	OH^-
Concentración inicial	0,1				–		–
Concentración equilibrio	$0,1 \cdot (1 - \alpha)$				$0,1\alpha$		$0,1\alpha$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{0,1\alpha^2}{1 - \alpha}$$

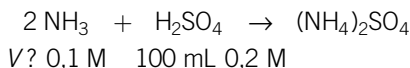
Aproximando y despejando, $\alpha = 0,013$. Por tanto:

$$[\text{OH}^-] = 1,34 \cdot 10^{-3} \rightarrow \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 2,87$$

Y como $\text{pH} + \text{pOH} = 14$:

$$\text{pH} = 14 - 2,87 \rightarrow \text{pH} = 11,13$$

La reacción de neutralización es:



Calculamos el volumen utilizando factores de conversión:

$$V_{\text{NH}_3} = 0,1 \text{ L H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{0,2 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ L H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{2 \text{ mol NH}_3}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ L NH}_3}{0,1 \text{ mol NH}_3} = 0,4 \text{ L (400 mL)}$$

50. Se tiene una disolución de ácido nítrico de $\text{pH} = 2,30$.

- Determine el número de moles de ion nitrato en disolución sabiendo que el volumen de la misma es de 250 mL.
- Calcule la masa de hidróxido de sodio necesaria para neutralizar 25 mL de la disolución anterior.
- Determine el pH de la disolución obtenida al añadir 25 mL de hidróxido sódico 0,001 M a 25 mL de la primera disolución de ácido nítrico, suponiendo que los volúmenes son aditivos.

(C. Madrid, 2008)

Reacciones ácido-base

a) Como el ácido nítrico es fuerte, se disocia por completo:

	$\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}^+$		
Concentración inicial	C_i	–	–
Concentración final	–	C_i	C_i

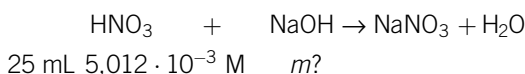
De la disociación y de la estequiometría de la reacción se deduce que:

$$[\text{NO}_3^-] = [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,3} = 5,012 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Como nos piden la cantidad de sustancia en 250 mL:

$$250 \cdot 10^{-3} \text{ L dis. nitrato} \cdot \frac{5,012 \cdot 10^{-3} \text{ mol nitrato}}{1 \text{ L dis. nitrato}} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

b) Se trata de una reacción de neutralización ácido fuerte-base fuerte:



$$25 \cdot 10^{-3} \text{ L dis. ác. nítrico} \cdot \frac{5,012 \cdot 10^{-3} \text{ mol ácido}}{1 \text{ L dis. ácido}} \cdot \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol ácido}} \cdot \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} = 5,012 \cdot 10^{-3} \text{ g NaOH}$$

c) También es una neutralización, pero en este caso para saber el pH final necesitamos calcular la cantidad de sustancia de cada reactivo para comprobar si alguno está en exceso:

- $n_{\text{NaOH}} = M \cdot V = 0,001 \text{ M} \cdot 0,025 \text{ L} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol iniciales}$
- $n_{\text{HNO}_3} = M \cdot V = 5,012 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot 0,025 \text{ L} = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol iniciales}$

El HNO_3 está en exceso y, por tanto, el pH de la disolución será ácido:

$$\begin{aligned} n_{\text{HNO}_3 \text{ exceso}} &= n \text{ iniciales} - n \text{ neutralizados} = \\ &= 1,25 \cdot 10^{-4} - 2,5 \cdot 10^{-5} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

Para calcular el pH hallamos la concentración $[\text{H}^+]$ que hay en exceso. Como el HNO_3 es un ácido fuerte, se disocia totalmente y $[\text{HNO}_3] = [\text{H}^+]$. El volumen final se considera aditivo (50 mL; 0,05 L):

$$[\text{H}^+] = \frac{n \text{ exceso}}{V_{\text{total}}} = \frac{1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{0,05 \text{ L}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

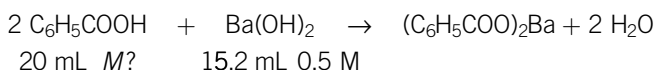
$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 2 \cdot 10^{-3} = 2,7$$

51. Determine:

- a) La concentración de una disolución de ácido benzoico, ácido monoprótico de fórmula $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, sabiendo que para neutralizar 20 mL de la misma se han utilizado 15,2 mL de disolución de hidróxido de bario 0,5 M.
- b) Sabiendo que el hidróxido de bario es una base fuerte, determine el valor del pH en el punto de equivalencia. $K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 6,5 \cdot 10^{-5}$.

(Aragón, 2007)

- a) Escribimos la reacción de neutralización y calculamos la concentración con estequiometría:



$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = 15,2 \cdot 10^{-3} \text{ L base} \cdot \frac{0,5 \text{ mol base}}{1 \text{ L base}} \cdot \frac{2 \text{ mol ácido}}{1 \text{ mol base}} \cdot \frac{1}{20 \cdot 10^{-3} \text{ L ácido}} = 0,76 \text{ M}$$

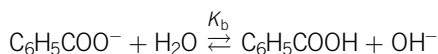
- b) Como el hidróxido de bario es una base fuerte, el único ion que sufre hidrólisis es el benzoato:



Hay que calcular la concentración de sal para poder calcular la parte que se hidroliza:

$$[(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{Ba}] = 15,2 \cdot 10^{-3} \text{ L base} \cdot \frac{0,5 \text{ mol base}}{1 \text{ L base}} \cdot \frac{1 \text{ mol sal}}{1 \text{ mol base}} \cdot \frac{1}{35,2 \cdot 10^{-3} \text{ L disolución}} = 0,216 \text{ M}$$

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$: base conjugada débil de un ácido débil ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$); sí se hidroliza según la reacción:



Este es el equilibrio que utilizamos para calcular el pH de la disolución en el punto de equivalencia. Como se puede ver en la disociación, no partiremos de una concentración 0,216 M, sino del doble: 0,432 M, ya que hay el doble de iones benzoato en disolución.

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{OH}^-$			
Concentración inicial	0,432		–	–
Concentración equilibrio	$0,432 - x$		x	x

$$K_w = K_a \cdot K_b \rightarrow K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{6,5 \cdot 10^{-5}} = 1,54 \cdot 10^{-10}$$

$$K_b = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]} \rightarrow$$

$$\rightarrow 1,54 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{0,432 - x} \rightarrow x = 8,16 \cdot 10^{-6}$$

Como $[\text{OH}^-] = x = 8,16 \cdot 10^{-6}$, al calcular el pOH:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 8,16 \cdot 10^{-6} \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{pOH} = 5,09 \text{ y } \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 8,91$$

52. Se preparan dos disoluciones, una con 1,61 g de ácido metanoico en agua hasta un volumen de 100 cm³ y otra de HCl, de igual volumen y concentración. Calcule: (Datos: K_a (metanoico) = $1,85 \cdot 10^{-5}$.)

- El grado de disociación del ácido metanoico.
- El pH de las dos disoluciones.
- El volumen de hidróxido potásico 0,15 M necesario para alcanzar el punto de equivalencia, en una neutralización ácido-base, de la disolución del ácido metanoico.
- Los gramos de NaOH que añadido sobre la disolución de HCl proporcionen un pH de 1. Considerar que no existe variación de volumen.

(C. Madrid, 2006)

- a) Calculamos la concentración de ácido metanoico y, con el equilibrio y la expresión de la constante, el grado de disociación y el pH:

$$[\text{HCOOH}] = \frac{n}{V} = \frac{Mm}{V} = \frac{1,61 \text{ g}}{46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,35 \text{ M}$$

	$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Concentración inicial	0,1		–	–
Concentración equilibrio	$0,35 \cdot (1 - \alpha)$		$0,35\alpha$	$0,35\alpha$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{0,35 \alpha^2}{1 - \alpha} = 2 \cdot 10^{-4} \rightarrow \alpha = 0,024$$

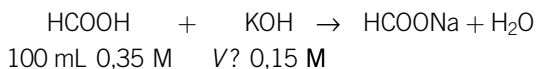
- b) Primero calculamos el pH del ácido metanoico:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,35\alpha = -\log 8,4 \cdot 10^{-3} = 2,07 \rightarrow \text{pH} = 2,07$$

Como el HCl es un ácido fuerte, está completamente dissociado y $[\text{HCl}] = [\text{H}_3\text{O}^+]$:

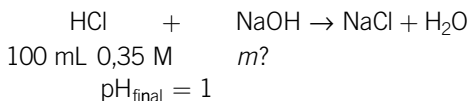
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,35 = 0,45 \rightarrow \text{pH} = 0,45$$

- c) Escribimos la reacción de neutralización y calculamos la concentración con estequiometría:



$$V_{\text{KOH}} = 100 \cdot 10^{-3} \text{ L HCOOH} \cdot \frac{0,35 \text{ mol ácido}}{1 \text{ L ácido}} \cdot \frac{1 \text{ mol base}}{1 \text{ mol ácido}} \cdot \frac{1 \text{ L dis. KOH}}{0,15 \text{ mol KOH}} = 0,233 \text{ L (233 mL)}$$

- d) Como la reacción de neutralización no es completa porque sigue teniendo pH ácido, la cantidad de NaOH añadida será igual a la diferencia de concentración del HCl al principio y al final de la adición. Con el pH hallamos la concentración de HCl neutralizada, y con ella, la masa de NaOH gastada para hacerlo:



$$\text{pH}_{\text{final}} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{final}} = 0,1$$

Teniendo en cuenta que el volumen de disolución son 100 mL y que $n = M \cdot V$:

$$\begin{aligned} n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ neutralizados}} &= n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ iniciales}} - n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ finales}} = \\ &= 0,35 \text{ M} \cdot 0,1 \text{ L} - 0,1 \text{ M} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,025 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$m_{\text{NaOH}} = 0,025 \text{ mol HCl} \cdot \frac{1 \text{ mol base}}{1 \text{ mol ácido}} \cdot \frac{40 \text{ g base}}{1 \text{ mol NaOH}} = 1,0 \text{ g}$$

53. En disolución acuosa un ácido benzoico 0,05 M está ionizado en un 3,49%.

Calcule:

- La constante de ionización en agua de dicho ácido.
- El pH de la disolución que se obtiene al diluir, con agua, 3 mL del ácido 0,05 M hasta un volumen de 10 mL.
- El volumen de KOH 0,1 M necesario para neutralizar 20 mL del ácido 0,05 M.

(R. Murcia, 2006)

Reacciones ácido-base

- a) Para calcular la constante tenemos en cuenta que el grado de ionización es 3,49 % (0,0349):

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Concentración inicial	0,05		–	–
Concentración equilibrio	$0,05 \cdot (1 - \alpha)$		$0,05\alpha$	$0,05\alpha$

Como tenemos directamente el dato de la concentración de protones, podemos calcular el grado de disociación:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} =$$

$$= \frac{0,05\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{0,05 \cdot 0,0349^2}{1 - 0,0349} = 6,3 \cdot 10^{-5} \rightarrow K_a = 6,31 \cdot 10^{-5}$$

- b) Calculamos la concentración de la disolución diluida y el nuevo pH:

$$M_{\text{cc}} \cdot V_{\text{cc}} = M_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}}$$

$$0,05 \text{ M} \cdot 3 \text{ mL} = M_{\text{dil}} \cdot 10 \text{ mL} \rightarrow M_{\text{dil}} = 0,015 \text{ M}$$

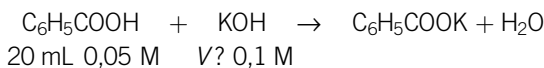
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Concentración inicial	0,015		–	–
Concentración equilibrio	$0,015 - x$		x	x

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{x^2}{0,015 - x} = 6,31 \cdot 10^{-5} \rightarrow$$

$$\rightarrow x = 9,72 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log x = -\log 9,72 \cdot 10^{-5} \rightarrow \text{pH} = 3,1$$

- c) Calculamos el volumen de KOH necesario para neutralizar el volumen de ácido:



$$V_{\text{KOH}} = 0,02 \text{ L ácido} \cdot \frac{0,05 \text{ mol ácido}}{1 \text{ L ácido}} \cdot \frac{1 \text{ mol base}}{1 \text{ mol ácido}} \cdot \frac{1 \text{ L KOH}}{0,1 \text{ mol KOH}} = 0,01 \text{ L (10 mL)}$$

54. Se desean preparar 200 mL de ácido clorhídrico 0,4 M a partir de un ácido comercial de 1,18 g/mL de densidad y una riqueza del 36,2 % en peso. Calcular:
- La molaridad del ácido comercial.
 - ¿Cuántos mL de ácido comercial se necesitan?
 - Calcular el pH obtenido al añadir 15 mL de hidróxido sódico 0,15 M a 5 mL de ácido clorhídrico 0,4 M.
 - ¿Cuántos mL de hidróxido sódico 0,15 M neutralizan a 5 mL de ácido clorhídrico 0,4 M?

(Canarias, 2006)

- a) Calculamos la concentración molar del ácido comercial:

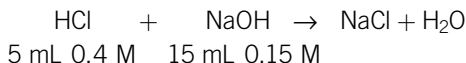
$$[\text{HCl}]_{\text{comercial}} = \frac{1,18 \text{ g dis.}}{1 \text{ mL dis.}} \cdot \frac{1000 \text{ mL dis.}}{1 \text{ L dis.}} \cdot \frac{36,2 \text{ g ácido}}{100 \text{ g dis.}} \cdot \frac{1 \text{ mol ácido}}{36,5 \text{ g ácido}} = 11,7 \text{ M}$$

- b) Calculamos el número de mL de disolución concentrada necesarios para preparar la diluida:

$$M_{\text{cc}} \cdot V_{\text{cc}} = M_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}}$$

$$11,7 \text{ M} \cdot V_{\text{cc}} = 0,4 \text{ M} \cdot 200 \text{ mL} \rightarrow V_{\text{cc}} = 6,84 \text{ mL}$$

- c) Como es una neutralización, comprobamos la cantidad de sustancia de ácido y base para poder calcular el pH:



- $n_{\text{NaOH}} = M \cdot V = 0,15 \text{ M} \cdot 15 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 2,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol base}$
- $n_{\text{HCl}} = M \cdot V = 0,4 \text{ M} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol ácido}$

Hay exceso de base, ya que la reacción es mol a mol, por lo que el pH final de la mezcla será básico. Calculamos la cantidad de sustancia en exceso y la concentración de NaOH para hallar el pH:

$$\begin{aligned} n_{\text{NaOH}} \text{ exceso} &= n \text{ iniciales} - n \text{ neutralizados} = \\ &= 2,25 \cdot 10^{-3} - 2,0 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

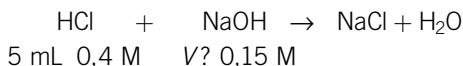
Como la NaOH es una base fuerte, se disocia totalmente y $[\text{NaOH}] = [\text{OH}^-]$. El volumen final se considera aditivo (20 mL; 0,02 L):

$$[\text{OH}^-] = \frac{n \text{ exceso}}{V_{\text{total}}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{0,02 \text{ L}} = 0,0125 \text{ M}$$

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,0125 = 1,9 \rightarrow \\ &\rightarrow \text{pOH} = 1,9 \text{ y } \text{pH} = 12,1 \end{aligned}$$

Reacciones ácido-base

- d) La neutralización completa tiene lugar cuando la reacción se lleva a cabo mol a mol según la estequiometría de la reacción.



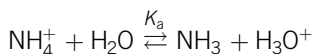
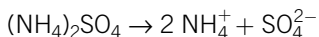
$$V_{\text{NaOH}} = 0,005 \text{ L HCl} \cdot \frac{0,4 \text{ mol ácido}}{1 \text{ L ácido}} \cdot \frac{1 \text{ mol base}}{1 \text{ mol ácido}} \cdot \frac{1 \text{ L KOH}}{0,15 \text{ mol KOH}} = 0,0133 \text{ L (13,3 mL)}$$

55. En la valoración del NH_3 contenido en 50 mL de un limpiador se gastaron 20 mL de H_2SO_4 0,1 M.
- Dibujar el montaje experimental para llevar a cabo esta volumetría, indicando en dicho dibujo los materiales y las sustancias utilizadas.
 - En el laboratorio se dispone de fenolftaleína (intervalo de viraje 8,3-10) y anaranjado de metilo (intervalo de viraje 3,1-4,4). Proponer cuál es el indicador más adecuado para esta valoración y escribir las reacciones químicas que justifican la elección realizada.
 - Calcular la concentración molar de amoniaco en el producto de limpieza. (P. Asturias, 2005)

- El montaje experimental de una volumetría ácido-base se puede ver en la página 254 del libro. Para este ejercicio sería necesario poner el NH_3 en el Erlenmeyer y el H_2SO_4 en la bureta, ya que es el valorante y es la sustancia de la que hemos medido el volumen gastado.
- Se trata de una valoración de una base débil (NH_3) con un ácido fuerte (H_2SO_4), cuya reacción es:



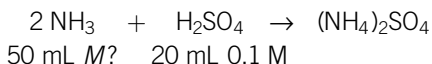
La sal que se produce, al provenir de una base débil, sí se hidrolizaría por la parte del catión amonio:



Como en esta hidrólisis se producen iones hidronio, $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ y $\text{pH} < 7$; la disolución resultante sería ácida en el punto de equivalencia.

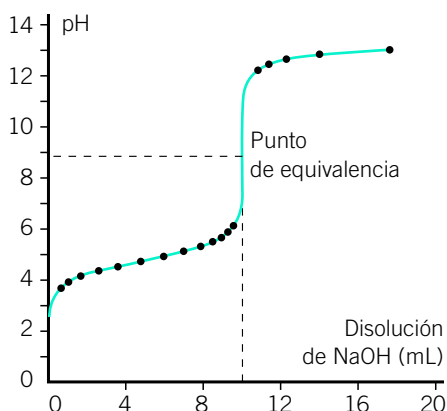
Por esta razón no se podría utilizar fenolftaleína para detectar el punto de equivalencia, ya que su intervalo de viraje se sitúa a pH básico. Sería mejor utilizar el anaranjado de metilo, ya que sí tiene un intervalo de viraje situado en la zona de pH ácido (3,1-4,4).

- c) Teniendo en cuenta la reacción de neutralización y los datos del ejercicio:



$$[\text{NH}_3] = 20 \cdot 10^{-3} \text{ L ácido} \cdot \frac{0,1 \text{ mol ácido}}{1 \text{ L ácido}} \cdot \frac{2 \text{ mol base}}{1 \text{ mol ácido}} \cdot \frac{1}{50 \cdot 10^{-3} \text{ L ácido}} = 0,08 \text{ M}$$

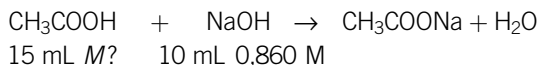
56. El ácido acético es un ácido monoprótico débil que proviene de la oxidación del etanol (alcohol etílico) y se encuentra en el vinagre del vino. Valoramos 15 mL de una disolución de ácido acético con una disolución de NaOH 0,860 M, y la curva de valoración obtenida es la que se representa en la figura.



- a) Calcule la molaridad de la disolución de acético.
 b) Observe la curva, indique el pH de la disolución de ácido acético y calcule el grado de ionización del ácido en esta disolución.
 c) Calcule K_a .

(Cataluña, 2007)

- a) De la gráfica tomamos la lectura del volumen de NaOH gastado en la neutralización del ácido acético: 10 mL:



$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 10 \cdot 10^{-3} \text{ L NaOH} \cdot \frac{0,860 \text{ mol base}}{1 \text{ L base}} \cdot \frac{1 \text{ mol ácido}}{1 \text{ mol base}} \cdot \frac{1}{15 \cdot 10^{-3} \text{ L ácido}} = 0,573 \text{ M}$$

Reacciones ácido-base

- b) De la curva se deduce que el pH en el punto de equivalencia es 2,5. Con el equilibrio de ionización calculamos el grado de ionización del ácido:

	CH_3COOH	$+$	H_2O	$\rightleftharpoons$	CH_3COO^-	$+$	H_3O^+
Concentración inicial	0,015				–		–
Concentración equilibrio	$0,573 \cdot (1 - \alpha)$				$0,573\alpha$		$0,573\alpha$

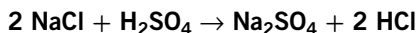
Como tenemos directamente el dato de la concentración de protones, podemos calcular el grado de disociación:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,573\alpha = 2,5 \rightarrow \\ \rightarrow \alpha = 5,52 \cdot 10^{-3}$$

- c) La constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{0,573\alpha^2}{1 - \alpha} = \\ = \frac{0,573 \cdot (5,52 \cdot 10^{-3})^2}{1 - 5,52 \cdot 10^{-3}} = 1,76 \cdot 10^{-5} \rightarrow K_a = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

57. Se hace reaccionar una cierta cantidad de NaCl con H_2SO_4 según la ecuación:

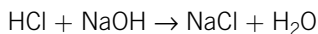


El resultado se valora con una disolución de NaOH 0,5 M, consumiéndose 20 mL de esta.

¿Cuántos gramos de NaCl han reaccionado?

(Extremadura, 2005)

El producto de la reacción descrita contiene HCl, que es valorado con NaOH:



A partir de esta valoración se puede conocer la cantidad de sustancia de HCl desprendida, y con ella, el número de moles de cloruro de sodio empleados en su formación (según la reacción del enunciado).

$$m_{\text{NaCl}} = 0,020 \text{ L NaOH} \cdot \frac{0,5 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol NaOH}} \cdot \frac{2 \text{ mol NaCl}}{2 \text{ mol HCl}} \cdot \frac{58,5 \text{ g NaCl}}{1 \text{ mol NaCl}} = 0,585 \text{ g}$$

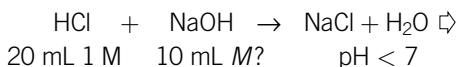
Reacción del enunciado

58. 10 mL de una disolución acuosa de hidróxido de sodio se mezclan con 20 mL de otra disolución de ácido clorhídrico 1 M. La mezcla obtenida tiene carácter ácido y necesita para su valoración 15 mL de hidróxido de sodio 0,5 M. Calcule:

- a) La concentración de la disolución inicial de hidróxido de sodio en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.
 b) El pH de la disolución ácida obtenida al mezclar las disoluciones iniciales de hidróxido de sodio y ácido clorhídrico.

(C. Madrid, 2004)

El esquema de lo que ha ocurrido es:



$\diamond$ Mezcla $\text{pH} < 7$ (HCl no neutralizado) + NaOH (neutraliza la mezcla)
 15 mL 0,5 M

- a) Para calcular la concentración de NaOH inicial se ha llevado a cabo una valoración por retroceso. A partir de los datos de la neutralización del exceso podemos calcular la cantidad de HCl no neutralizada al principio. Si restamos a esta cantidad la cantidad inicial de HCl podemos calcular la cantidad de NaOH que se ha añadido al principio:

$$\begin{aligned} n_{\text{HCl}} \text{ exceso} &= 0,015 \text{ L NaOH} \cdot \frac{0,5 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol NaOH}} = \\ &= 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_{\text{HCl}} \text{ neutralizados al principio} &= n \text{ iniciales} - n \text{ exceso} = \\ &= 0,02 - 7,5 \cdot 10^{-3} = 0,0125 \text{ mol} \end{aligned}$$

Como la reacción del HCl con la NaOH es mol a mol, esta misma cantidad de sustancia será la que inicialmente se había añadido en los 10 mL de NaOH. Para calcular la concentración en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ utilizamos factores de conversión:

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{0,0125 \text{ mol NaOH}}{10 \cdot 10^{-3} \text{ L NaOH}} \cdot \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} = 50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

- b) Para calcular el pH (ácido) de la mezcla inicial utilizamos el número de moles de HCl no neutralizados al principio, teniendo en cuenta el volumen total (volúmenes aditivos) y que, como es un ácido fuerte, $[\text{HCl}] = [\text{H}_3\text{O}^+]$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n \text{ exceso}}{V_{\text{total}}} = \frac{7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,03 \text{ L}} = 0,25 \text{ M}$$

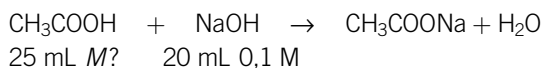
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,25 = 0,6 \rightarrow \text{pH} = 0,6$$

Reacciones ácido-base

59. Se valora una disolución acuosa de ácido acético con hidróxido sódico. Calcule la concentración del ácido sabiendo que 25 mL han necesitado 20 mL de NaOH 0,1 M para alcanzar el punto de equivalencia.

(R. Murcia, 2007)

La valoración es una neutralización ácido-base. Para calcular la concentración de ácido necesaria para gastar 25 mL en el punto de equivalencia con la base se utilizan factores de conversión, sabiendo que los cálculos son estequiométricos:

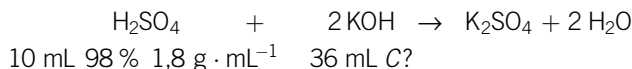


$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 20 \cdot 10^{-3} \text{ L NaOH} \cdot \frac{0,1 \text{ mol base}}{1 \text{ L base}} \cdot \frac{1 \text{ mol ácido}}{1 \text{ mol base}} \cdot \frac{1}{25 \cdot 10^{-3} \text{ L ácido}} = 0,08 \text{ M}$$

60. Se valoraron 36 mL de una disolución de KOH con 10 mL de ácido sulfúrico del 98 % en peso y densidad 1,8 g/mL. ¿Qué concentración, expresada en g/L, tenía la disolución de hidróxido?

(Extremadura, 2006)

Se ajusta la reacción de neutralización y se halla la concentración de KOH con factores de conversión:



$$[\text{KOH}] = 10 \text{ mL dis. ácido} \cdot \frac{1,8 \text{ g dis. ácido}}{1 \text{ mL dis. ácido}} \cdot \frac{98 \text{ g ácido}}{100 \text{ g dis.}} \cdot \frac{1 \text{ mol ácido}}{98 \text{ g ácido}} \cdot \frac{2 \text{ mol base}}{1 \text{ mol ácido}} \cdot \frac{56 \text{ g base}}{1 \text{ mol base}} \cdot \frac{1}{36 \cdot 10^{-3} \text{ L dis. base}} = 560 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

61. Se necesitaron 32,6 mL de una disolución de hidróxido de sodio de concentración desconocida para valorar 50 mL de una disolución de ácido acético 0,112 M. Sabiendo que $K_a = 1,85 \cdot 10^{-5}$:
- a) ¿Cuál es el pH de la disolución de ácido acético?
- b) ¿Cuál es la concentración de la disolución de hidróxido de sodio?

(La Rioja, 2007)

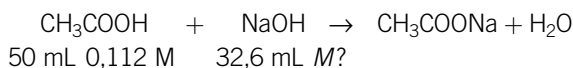
- a) Para calcular el pH del ácido acético planteamos el equilibrio y calculamos $[H_3O^+]$:

	$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$			
Concentración inicial	0,112		–	–
Concentración equilibrio	$0,112 - x$		x	x

$$K_a = \frac{[H_3O^+][Ac^-]}{[HAc]} = \frac{x^2}{0,112 - x} = 1,85 \cdot 10^{-5} \rightarrow x = 1,44 \cdot 10^{-3}$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log x = 2,84$$

- b) Para calcular la concentración de NaOH que ha neutralizado al ácido acético utilizamos factores de conversión:



$$[NaOH] = 50 \cdot 10^{-3} \text{ L } \cancel{CH_3COOH} \cdot \frac{0,112 \text{ mol ácido}}{1 \text{ L ácido}} \cdot \frac{1 \text{ mol base}}{1 \text{ mol ácido}} \cdot \frac{1}{32,6 \cdot 10^{-3} \text{ L base}} = 0,17 \text{ M}$$

62. Conteste razonadamente a las siguientes preguntas:

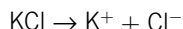
- a) Ordene, de menor a mayor, el pH de las disoluciones acuosas de igual concentración de los compuestos KCl, HF y HNO_3 .
 b) Ordene, de menor a mayor, el pH de las disoluciones acuosas de igual concentración de las sales $NaClO_2$, $HCOONa$ y $NaIO_4$.

Datos: $K_a(HF) = 10^{-3}$; $K_a(HClO_2) = 10^{-2}$; $K_a(HCOOH) = 10^{-4}$; $K_a(HIO_4) = 10^{-8}$.

(C. Madrid, 2007)

- a) Estudiamos uno por uno el pH de las disoluciones y luego ordenamos:

KCl: sal de ácido y base fuerte y no se hidroliza.

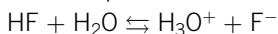


- K^+ : ácido conjugado débil de una base fuerte (KOH); no se hidroliza.
- Cl^- : base conjugada muy débil de un ácido fuerte (HCl); no reacciona con el agua.

Como en esta hidrólisis no se producen iones hidronio ni hidroxilo, $[H_3O^+] = [OH^-]$ y $pH = 7$; la disolución es neutra.

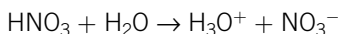
Reacciones ácido-base

HF: ácido débil que se disocia parcialmente en disolución acuosa.



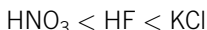
Su pH será ácido ($\text{pH} < 7$), aunque siempre menos ácido que el de un ácido fuerte.

HNO_3 : es un ácido fuerte, que se disocia completamente en disolución acuosa.



Su pH será ácido ($\text{pH} < 7$).

Por tanto, el orden de menor a mayor pH será:



Como había que ordenarlos de mayor a menor acidez:

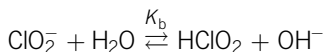
Más ácido ácido nítrico > cloruro potásico > etanoato de sodio *Menos ácido*

b) Estudiamos la hidrólisis de las sales propuestas y su pH en disolución:

NaClO_2 : sal de ácido débil y base fuerte.



- Na^+ : ácido conjugado muy débil de una base fuerte (NaOH) que no tiene tendencia a reaccionar con el agua.
- ClO_2^- : base conjugada débil de un ácido débil (HClO_2); sí se hidroliza según la reacción:

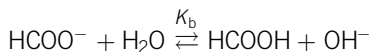


Como en esta hidrólisis se producen iones hidroxilo, $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$ y $\text{pH} > 7$; la disolución es básica.

HCOONa : sal de ácido débil y base fuerte:



- Na^+ : ácido conjugado muy débil de una base fuerte (NaOH) que no tiene tendencia a reaccionar con el agua.
- HCOO^- : base conjugada débil de un ácido débil (HCOOH); sí se hidroliza según la reacción:

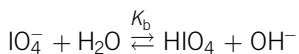


Como en esta hidrólisis se producen iones hidroxilo, $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$ y $\text{pH} > 7$; la disolución es básica.

NaIO_4 : sal de ácido débil y base fuerte:



- Na^+ : ácido conjugado muy débil de una base fuerte (NaOH) que no tiene tendencia a reaccionar con el agua.
- IO_4^- : base conjugada débil de un ácido débil (HIO_4); sí se hidroliza según la reacción:



Como en esta hidrólisis se producen iones hidroxilo, $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$ y $\text{pH} > 7$; la disolución es básica.

Las tres disoluciones de las sales son básicas, así que para saber cuál de ellas tiene menor pH y poder ordenarlas necesitamos recurrir a sus constantes de basicidad. Cuanto mayor es la constante del ácido, menor es la de la base conjugada. Por tanto, será menos básica y tendrá menor pH la disolución cuyo ácido conjugado sea más ácido, el que tenga mayor valor de K_a .

$$K_a(\text{HClO}_2) = 10^{-2} > K_a(\text{HCOOH}) = 10^{-4} > K_a(\text{HIO}_4) = 10^{-8}$$

$$K_b(\text{ClO}_2^-) < K_b(\text{HCOO}^-) < K_b(\text{IO}_4^-)$$

Por tanto:

$$\text{pH}(\text{ClO}_2^-) < \text{pH}(\text{HCOO}^-) < \text{pH}(\text{IO}_4^-)$$

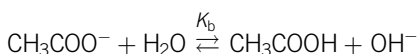
- 63. Ordene de mayor a menor acidez las siguientes disoluciones acuosas de la misma concentración: etanoato de sodio, ácido nítrico y cloruro potásico, formulando las ecuaciones iónicas que justifican la respuesta.**

(Galicia, 2006)

El etanoato de sodio (CH_3COONa) es la sal de un ácido débil y una base fuerte:

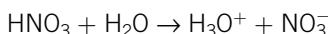


- Na^+ : ácido conjugado muy débil de una base fuerte (NaOH) que no tiene tendencia a reaccionar con el agua.
- CH_3COO^- : base conjugada débil de un ácido débil (CH_3COOH); sí se hidroliza según la reacción:



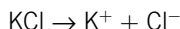
Como en esta hidrólisis se producen iones hidroxilo, $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$ y $\text{pH} > 7$; la disolución es básica.

El ácido nítrico (HNO_3) es un ácido fuerte, que se disocia completamente en disolución acuosa:



Por tanto, su pH será ácido ($\text{pH} < 7$).

El cloruro de potasio (KCl) es una sal proveniente de ácido y base fuerte y no se hidroliza:



- K^+ : ácido conjugado débil de una base fuerte (KOH); no se hidroliza.
- Cl^- : base conjugada muy débil de un ácido fuerte (HCl); no reacciona con el agua.

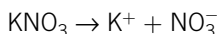
Como en esta hidrólisis no se producen iones hidronio ni hidroxilo, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ y $\text{pH} = 7$; la disolución es neutra.

64. Escriba la reacción correspondiente al proceso químico que tiene lugar al disolver en agua cada una de las siguientes sustancias indicando si su pH será ácido, básico o neutro: nitrato de sodio, cianuro de potasio, bromuro de litio, cloruro de amonio y acetato de sodio.

Datos: K_a (cianhídrico) = $4,0 \cdot 10^{-10}$; K_a (acético) = $1,8 \cdot 10^{-5}$; K_b (amoniacal) = $1,8 \cdot 10^{-5}$.

(La Rioja, 2007)

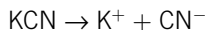
El cloruro de potasio (KNO_3) es una sal proveniente de ácido y base fuerte y no se hidroliza:



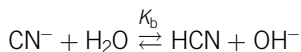
- K^+ : ácido conjugado débil de una base fuerte (KOH); no se hidroliza.
- NO_3^- : base conjugada muy débil de un ácido fuerte (HNO_3); no reacciona con el agua.

Como en esta hidrólisis no se producen iones hidronio ni hidroxilo, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ y $\text{pH} = 7$; la disolución es neutra.

El cianuro de potasio (KCN) es una sal de un ácido débil y una base fuerte:



- K^+ : ácido conjugado muy débil de una base fuerte (KOH) que no tiene tendencia a reaccionar con el agua.
- CN^- : base conjugada débil de un ácido débil (HCN); sí se hidroliza según la reacción:



Como en esta hidrólisis se producen iones hidroxilo, $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$ y $\text{pH} > 7$; la disolución es básica.

El bromuro de litio (LiBr) es una sal proveniente de ácido y base fuerte y no se hidroliza:



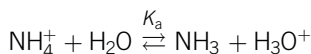
- Li^+ : ácido conjugado débil de una base fuerte (LiOH); no se hidroliza.
- Br^- : base conjugada muy débil de un ácido fuerte (HBr); no reacciona con el agua.

Como en esta hidrólisis no se producen iones hidronio ni hidroxilo, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ y $\text{pH} = 7$; la disolución es neutra.

El cloruro de amonio (NH_4Cl) es una sal de una base débil y un ácido fuerte:



- NH_4^+ : ácido conjugado débil de una base débil (NH_3); se hidroliza según la reacción:



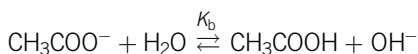
- Cl^- : base conjugada muy débil de un ácido fuerte (HCl); no reacciona con el agua.

Como en esta hidrólisis se producen iones hidronio, $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ y $\text{pH} < 7$; la disolución es ácida.

El acetato de sodio (CH_3COONa) es una sal de ácido débil y base fuerte.



- Na^+ : ácido conjugado muy débil de una base fuerte (NaOH) que no tiene tendencia a reaccionar con el agua.
- CH_3COO^- : base conjugada débil de un ácido débil (CH_3COOH); sí se hidroliza según la reacción:



Como en esta hidrólisis se producen iones hidroxilo, $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$ y $\text{pH} > 7$; la disolución es básica.

65. Considere disoluciones acuosas, de idéntica concentración, de los compuestos: HNO_3 , NH_4Cl , NaCl y KF .

Datos: $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $K_a(\text{HF}) = 10^{-3}$.

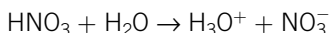
a) Deduzca si las disoluciones serán ácidas, básicas o neutras.

b) Ordénelas razonadamente en orden creciente de pH.

(C. Madrid, 2006)

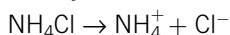
a) Estudiamos cada una de las disoluciones por separado.

HNO_3 : ácido fuerte que se disocia totalmente

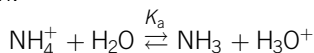


Su disolución tendrá carácter ácido.

NH_4Cl : sal de una base débil y un ácido fuerte:



- NH_4^+ : ácido conjugado débil de una base débil (NH_3); se hidroliza según la reacción:



- Cl^- : base conjugada muy débil de un ácido fuerte (HCl); no reacciona con el agua.

Como en esta hidrólisis se producen iones hidronio, $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ y $\text{pH} < 7$; la disolución tendrá carácter ácido.

NaCl : sal de ácido y base fuerte; no se hidroliza:

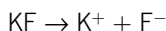


- Na^+ : ácido conjugado débil de una base fuerte (NaOH); no se hidroliza.
- Cl^- : base conjugada muy débil de un ácido fuerte (HCl); no reacciona con el agua.

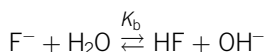
Reacciones ácido-base

Como en esta hidrólisis no se producen iones hidronio ni hidroxilo, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ y $\text{pH} = 7$; la disolución será neutra.

KF: sal de ácido débil y base fuerte.



- K^+ : ácido conjugado muy débil de una base fuerte (KOH) que no tiene tendencia a reaccionar con el agua.
- F^- : base conjugada débil de un ácido débil (HF); sí se hidroliza según la reacción:



Como en esta hidrólisis se producen iones hidroxilo, $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$ y $\text{pH} > 7$; la disolución tendrá carácter básico.

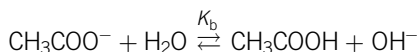
- b) Cuanto más ácida sea la disolución, menor será el valor del pH. Si tenemos en cuenta lo anterior y que el pH de un ácido fuerte como el nítrico siempre es menor que el de una sal ácida (que suele ser cercano a 5 o 6), el orden será:



- 66. Calcule el pH y el grado de disociación de una disolución 0,2 M de acetato sódico. $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Calcule ahora el pH de la disolución que resulta de mezclar 50 mL de la disolución anterior con 150 mL de agua.**

(R. Murcia, 2005)

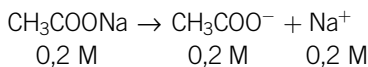
El acetato de sodio (CH_3COONa) es una sal de ácido débil y base fuerte y, como se ha visto en ejercicios anteriores, solo sufrirá hidrólisis el ion acetato:



Para calcular el pH y el grado de disociación tendremos en cuenta este equilibrio. Hallamos primero K_b :

$$K_w = K_a \cdot K_b \rightarrow K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-4}} = 5,55 \cdot 10^{-10}$$

La concentración inicial de la base será:



Planteamos el equilibrio de hidrólisis:

	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$			
Concentración inicial	0,2		–	–
Concentración equilibrio	$0,2 - x$		x	x

Como conocemos $K_b = 5,55 \cdot 10^{-10}$, despejamos x y calculamos el pH:

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \rightarrow$$

$$\rightarrow 5,55 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{0,2 - x} \rightarrow x = 1,05 \cdot 10^{-5}$$

Como $[\text{OH}^-] = x = 1,05 \cdot 10^{-5}$, calculando el pOH:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 1,05 \cdot 10^{-5} \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{pOH} = 4,98 \text{ y } \text{pH} = 9,02$$

El grado de disociación será:

$$\alpha = \frac{x}{C_i} = \frac{1,05 \cdot 10^{-5}}{0,2} = 5,25 \cdot 10^{-5}$$

El pH de la disolución diluida será:

$$M_{\text{cc}} \cdot V_{\text{cc}} = M_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}}$$

$$0,2 \text{ M} \cdot 50 \text{ mL} = M_{\text{dil}} \cdot 200 \text{ mL} \rightarrow M_{\text{dil}} = 0,005 \text{ M}$$

Haciendo los cálculos igual que antes, con este nuevo dato,
 $\alpha = 3,33 \cdot 10^{-4}$ y $\text{pH} = 8,22$.

Se comprueba una vez más que en las disoluciones diluidas aumenta el grado de disociación.

67. Se tiene una disolución de KCN 0,5 M.

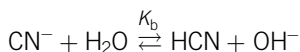
(Datos: $K_a = 7,25 \cdot 10^{-10}$, $K_w = 10^{-14}$.)

a) Calcular el pH y el grado de hidrólisis de esa disolución.

b) ¿Cuál debería ser el valor de la constante K_b de una base BOH 0,5 M para que nos diera el mismo pH que la disolución anterior?

(Cantabria, 2006)

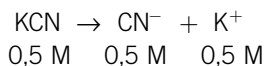
a) El KCN es una sal de ácido débil y base fuerte; de nuevo solo sufre hidrólisis el ion cianuro:



Para calcular el pH y el grado de disociación tendremos en cuenta este equilibrio. Hallamos primero K_b :

$$K_w = K_a \cdot K_b \rightarrow K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{7,25 \cdot 10^{-10}} = 1,38 \cdot 10^{-5}$$

La concentración inicial de la base será:



Planteamos el equilibrio de hidrólisis:

	$\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$			
Concentración inicial	0,015		–	–
Concentración equilibrio	$0,5 \cdot (1 - \alpha)$		$0,5\alpha$	$0,5\alpha$

Como conocemos $K_b = 1,38 \cdot 10^{-5}$, despejamos α (grado de hidrólisis) y calculamos el pH:

$$K_b = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} \rightarrow 1,38 \cdot 10^{-5} = \frac{0,5\alpha^2}{1 - \alpha} \rightarrow \alpha = 5,25 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,5 \alpha = -\log 2,63 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = 2,58 \text{ y } \text{pH} = 14 - 2,58 \rightarrow \text{pH} = 11,42$$

- b) Como la concentración de la base, BOH, es la misma que la del ion cianuro, la concentración inicial también, así como el valor de pH de la disolución, el valor de la constante será también el mismo de la K_b ya calculada para el ion cianuro, $K_b = 1,38 \cdot 10^{-5}$.

Reacciones de transferencia de electrones

PRESENTACIÓN

- Las reacciones de tipo oxidación-reducción están presentes en nuestra vida cotidiana, no solo en diversos procesos de nuestro entorno, al vivir en un planeta con una atmósfera oxidante, sino que además son las que sustentan complicados procesos bioquímicos que hacen funcionar los organismos vivos como auténticas obras de ingeniería. Asimismo cuentan con numerosas aplicaciones: antioxidantes, procesos de revelado, sistemas de calefacción, pilas y baterías...
- Los fenómenos de óxido-reducción han sido introducidos en cursos anteriores (4.º ESO y 1.º de Bachillerato) de forma general. Se puede destacar aquí la asignación de números de oxidación y el paso de la ecuación iónica a la molecular como conceptos sobre los que hacer más hincapié.
- La segunda parte del tema, la electroquímica, estudia la conversión de la energía química en eléctrica y viceversa.
- Los alumnos encuentran dificultades a la hora de diferenciar la terminología y el funcionamiento de una pila galvánica y una celda electrolítica, por lo que es imprescindible que aprendan a realizar esquemas-dibujos de ambos dispositivos, poniendo de manifiesto sus diferencias.

OBJETIVOS

- Definir y comprender la evolución del concepto de oxidación-reducción, desde el de Lavoisier hasta el electrónico actual.
- Entender el concepto de número de oxidación, así como su variación en los procesos redox.
- Comprender que todo proceso de oxidación va asociado a uno de reducción, y viceversa.
- Saber ajustar reacciones redox por el método del ion-electrón en medio ácido-neutro y en medio básico.
- Conocer el fundamento de las valoraciones redox.
- Conocer la estructura y funcionamiento de una pila galvánica y, en concreto, la pila Daniell.
- Comprender los conceptos de potencial y potencial normal de una pila, asimilando los de potencial de electrodo y de electrodo de referencia.
- Manejar correctamente las tablas de potenciales normales de reducción para predecir la espontaneidad de un proceso redox.
- Entender el funcionamiento de una celda electrolítica y saber aplicar las leyes de Faraday.
- Comparar la pila galvánica (proceso redox espontáneo que genera energía eléctrica) con la celda electrolítica (se requiere energía eléctrica para producir reacción redox no espontánea).
- Conocer aplicaciones industriales de estos procesos (pilas, baterías, acumuladores, metalurgia...).

CONTENIDOS

Conceptos

- Oxidación y reducción. Concepto de oxidación-reducción, evolución histórica. Variación del número de oxidación.
- Ajuste de reacciones redox por el método del ion-electrón. Medio ácido, neutro, básico. Dismutación.
- Estequiometría de las reacciones redox y valoraciones redox.
- Pilas voltaicas. Montaje y funcionamiento de la pila Daniell. Potenciales estándar de electrodo. Serie de potenciales estándar de reducción. Poder oxidante y reductor. Potencial estándar de una pila. Espontaneidad de las reacciones redox. Tipos de pilas. Pila de combustible.
- Electrolisis. Electrolisis del agua, del cloruro de sodio fundido y en disolución y del sulfato de cobre en disolución. Aspectos cuantitativos de la electrolisis. Leyes de Faraday.
- Aplicaciones industriales de la electrolisis. Producción de elementos químicos altamente reactivos y de compuestos de importancia industrial. Purificación de metales. Métodos de afino electrolítico. Recubrimientos metálicos.
- Problemas medioambientales en el reciclado de pilas.
- Corrosión de metales. Prevención. Protección contra la corrosión.

Procedimientos, destrezas y habilidades

- Asignación de los números de oxidación de los elementos químicos en distintos compuestos.
- Reconocimiento de la especie oxidante y reductora de un par redox.
- Ajuste de reacciones redox por el método del ion-electrón en medio ácido, neutro y básico, diferenciando claramente semirreacciones de oxidación y reducción.
- Deducción de la ecuación molecular a partir de la iónica y resolución de problemas estequiométricos.
- Realización de esquemas de pilas galvánicas con cátodo, ánodo y procesos que tienen lugar, y notación simbólica.
- Predicción de espontaneidad de un proceso calculando potencial estándar, E_{pila}^0 , con potenciales de reducción.
- Realización de esquemas de cubas electrolíticas, diferenciando cátodo, ánodo y procesos que tienen lugar en cada uno de ellos, comparándolos con la pila galvánica.
- Resolución de problemas numéricos de electrolisis, aplicando las leyes de Faraday.

Actitudes

- Adquisición de una mentalidad multidisciplinar que conecte la biología y la química en el estudio de las reacciones redox en los organismos vivos.
- Valoración de la importancia de las reacciones redox en sus aplicaciones industriales, tales como pilas comerciales y recubrimientos electrolíticos (dorados, niquelados, cromados).
- Concienciación respecto a las consecuencias medioambientales del uso cotidiano de pilas (de botón, baterías).

de electrones

EDUCACIÓN EN VALORES

1. Educación para el consumidor

Se puede utilizar el tema para crear conciencia de buenos hábitos alimenticios. El consumo de fruta y verdura, fuente de antioxidantes naturales, protege el organismo de agresiones externas como los radicales libres. De esta manera se previenen el envejecimiento y las enfermedades neurodegenerativas como el Alzheimer o el cáncer. También se puede hacer referencia a la prevención del tabaquismo, ya que la combustión de un cigarrillo es también una reacción de oxidación.

2. Educación ambiental

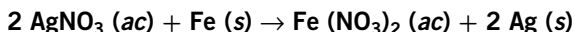
Reflexionar con los alumnos sobre los efectos nocivos de desechar las pilas y baterías directamente al medio ambiente, ya que en muchas ocasiones se incorporan metales pesados a la cadena trófica. Concienciación del depósito de pilas y baterías en los puntos limpios.

CRITERIOS DE EVALUACIÓN

1. Identificar las reacciones de oxidación-reducción como reacciones de transferencia de electrones.
2. Asignar correctamente el número de oxidación a cada elemento.
3. Reconocer el carácter oxidante y reductor de ciertas sustancias, identificando especie oxidante y reductora en un par redox.
4. Ajustar reacciones redox por el método del ion-electrón en medio ácido-neutro y en medio básico.
5. Escribir la ecuación molecular a partir de la iónica.
6. Saber explicar el procedimiento de las valoraciones redox y sus aplicaciones.
7. Explicar el funcionamiento de una pila, diferenciando ánodo, cátodo y procesos que tienen lugar, y utilizar la notación simplificada.
8. Deducir poder oxidante o reductor de un par redox en función de la posición en la serie electroquímica.
9. Predecir la posible espontaneidad de un proceso, calculando E_{pila}^0 .
10. Explicar la electrolisis, diferenciando ánodo, cátodo y los procesos que tienen lugar.
11. Resolver problemas numéricos basados en la electrolisis aplicando las leyes de Faraday.
12. Confrontar pila galvánica y celda electrolítica, en términos de espontaneidad y transformaciones energéticas.
13. Explicar algunas aplicaciones industriales de los procesos redox (pilas, baterías, acumuladores, metalurgia...).

Reacciones de transferencia

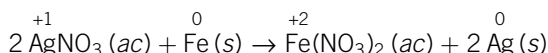
1. Justifica razonadamente si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones. En la reacción:



- a) Los cationes Ag^+ actúan como reductores.
- b) Los aniones actúan como oxidantes.
- c) El $\text{Fe} (\text{s})$ es el oxidante.
- d) El $\text{Fe} (\text{s})$ se ha oxidado a Fe^{2+} .
- e) Los cationes Ag^+ se han reducido a $\text{Ag} (\text{s})$.

(Canarias, 2006)

Asignamos los números de oxidación a las especies que sufren cambios:



Según esto:

- a) Falsa. $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$, la plata disminuye su número de oxidación; por tanto, está sufriendo una reducción y será la especie oxidante.
- b) Falsa. Según vemos en la reacción, los iones nitrato no modifican su estado de oxidación.
- c) Falsa. $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$, el hierro aumenta su número de oxidación, se oxida y será la especie reductora.
- d) Verdadera. Tal y como hemos visto en c).
- e) Verdadera. Tal y como hemos visto en a).

2. a) Definir el concepto de número de oxidación (también llamado estado de oxidación) de un átomo en un compuesto.
 b) Calcular el número de oxidación de cada elemento en los compuestos: LiAlH_4 y Na_2SnO_2 .

(Extremadura, 2007)

- a) Número o índice de oxidación es la carga que tendría un átomo en un compuesto si este estuviese constituido por iones.
- b) En el LiAlH_4 .
 El Li, al ser un alcalino, tendrá n.º ox. +1.
 El H presenta n.º ox. -1. Su aportación a la molécula será:
 $4 \cdot (-1) = -4$.
 Como la molécula LiAlH_4 es neutra, la suma de los n.º ox. será cero, luego:

$$\begin{aligned} \text{n.º ox. (Al)} + \text{n.º ox. (Li)} + \text{n.º ox. (H)} \cdot 4 &= 0 \rightarrow \\ \rightarrow \text{n.º ox. (Al)} + (+1) + (-1) \cdot 4 &= 0 \rightarrow \text{n.º ox. (Al)} = +3 \end{aligned}$$

de electrones

En el Na_2SnO_2 .

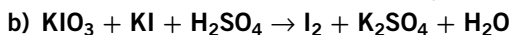
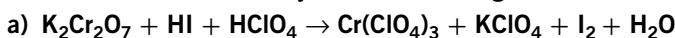
El Na, al ser un alcalino, tendrá n.º ox. +1. Su aportación a la molécula será: $2 \cdot (+1) = +2$.

El O presenta n.º ox. -2. Su aportación a la molécula será: $2 \cdot (-2) = -4$.

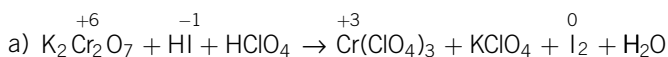
Como la molécula Na_2SnO_2 es neutra, la suma de los n.º ox. será cero, luego:

$$\begin{aligned} \text{n.º ox. (Sn)} + \text{n.º ox. (Na)} \cdot 2 + \text{n.º ox. (O)} \cdot 2 &= 0 \rightarrow \\ \rightarrow \text{n.º ox. (Sn)} + (+1) \cdot 2 + (-2) \cdot 2 &= 0 \rightarrow \text{n.º ox. (Sn)} = +2 \end{aligned}$$

3. **Ajustar las siguientes reacciones e indicar en cada caso las semirreacciones redox y cuáles son los agentes oxidantes y reductores.**



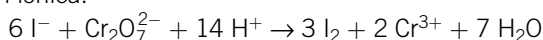
(Canarias, 2007)



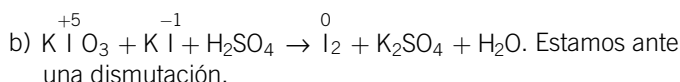
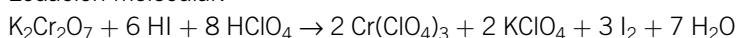
S. oxidación: $(2 \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{e}^-) \cdot 3$; I^- : agente reductor.

S. reducción: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$;
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: agente oxidante.

Ecuación iónica:



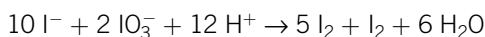
Ecuación molecular:



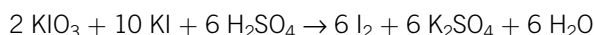
S. oxidación: $(2 \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{e}^-) \cdot 5$; I^- : agente reductor.

S. reducción: $2 \text{IO}_3^- + 12 \text{H}^+ + 10 \text{e}^- \rightarrow \text{I}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$;
 IO_3^- : agente oxidante.

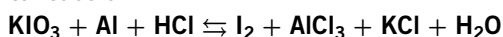
Ecuación iónica:



Ecuación molecular:



4. **Dada la siguiente reacción:**



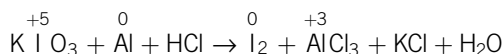
a) Deducir, razonando la respuesta, qué sustancia se oxida y cuál se reduce.

b) ¿Cuál es la sustancia oxidante y cuál la reductora?

c) Escribir y ajustar las semirreacciones de oxidación-reducción, y ajustar la reacción global.

(Canarias, 2005)

Reacciones de transferencia

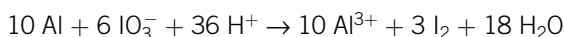


a), b) y c)

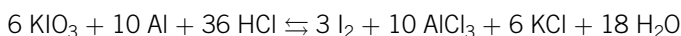
S. oxidación: $(\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^-) \cdot 10$. Se oxida el aluminio y será el agente reductor.

S. reducción: $(2 \text{IO}_3^- + 12 \text{H}^+ + 10 \text{e}^- \rightarrow \text{I}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}) \cdot 3$.
Se reduce IO_3^- y será el agente oxidante.

Ecuación iónica:

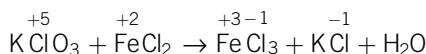


Ecuación molecular:



5. **En disolución ácida el clorato potásico (KClO_3) oxida al cloruro de hierro (II) a cloruro de hierro (III), quedando él reducido a cloruro potásico y agua. Ajuste la reacción por el método del ion-electrón y calcule el número de electrones transferidos.**

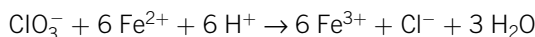
(R. Murcia, 2005)



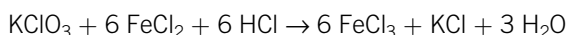
S. oxidación: $(\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1 \text{e}^-) \cdot 6$

S. reducción: $\text{ClO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$

Ecuación iónica:



Ecuación molecular:



Vemos que se transfieren seis electrones.

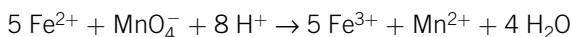
6. **Se sabe que el ion permanganato oxida el hierro (II) a hierro (III), en presencia de ácido sulfúrico, reduciéndose él a Mn (II).**
- a) **Escriba y ajuste las semirreacciones de oxidación y reducción y la ecuación iónica global.**
- b) **¿Qué volumen de permanganato de potasio 0,02 M se requiere para oxidar 40 mL de disolución 0,1 M de sulfato de hierro (II) en disolución de ácido sulfúrico?**

(C. Madrid, 2007)

a) S. oxidación: $(\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1 \text{e}^-) \cdot 5$

S. reducción: $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

Ecuación iónica:



de electrones

b) Utilizando factores de conversión:

$$V(\text{MnO}_4^-) = 40 \text{ mL disol. Fe}^{2+} \cdot \frac{0,1 \text{ mol Fe}^{2+}}{1 \cdot 10^3 \text{ mL disol. Fe}^{2+}} \cdot \frac{1 \text{ mol MnO}_4^-}{5 \text{ mol Fe}^{2+}} \cdot \frac{1 \cdot 10^3 \text{ mL disol. MnO}_4^-}{0,02 \text{ mol MnO}_4^-} = 40 \text{ mL disol. MnO}_4^-$$

7. El sulfato de cobre, CuSO_4 , se utilizó hace años como aditivo en piscinas para la eliminación de las algas.

Este compuesto se puede preparar tratando el cobre metálico con ácido sulfúrico en caliente, según la reacción (no ajustada):

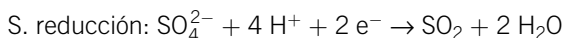
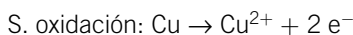
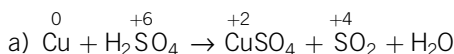


a) Ajuste la reacción en forma molecular.

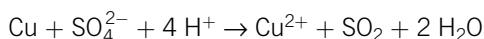
b) Calcule los mL de ácido sulfúrico de densidad 1,98 g/mL y riqueza 95 % (en peso) necesarios para reaccionar con 10 g de cobre metálico.

Datos: masas atómicas: H = 1; O = 16; S = 32; Cu = 63,5.

(C. Valenciana, 2006)



Ecuación iónica:



Ecuación molecular:



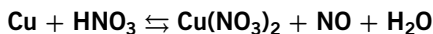
b) En primer lugar calculamos los moles que se corresponden con 10 g de Cu:

$$n = \frac{m}{M} \rightarrow n = \frac{10 \text{ g}}{63,5 \text{ g/mol}} = 0,16 \text{ mol Cu}$$

Teniendo en cuenta que la masa molecular del ácido sulfúrico es 98 g/mol, utilizamos factores de conversión:

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,16 \text{ mol Cu} \cdot \frac{2 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol Cu}} \cdot \frac{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{100 \text{ g impuro}}{98 \text{ g puro}} \cdot \frac{1 \text{ mL H}_2\text{SO}_4}{1,98 \text{ g impuro}} = 16,67 \text{ mL H}_2\text{SO}_4$$

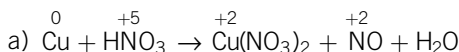
8. Dada la siguiente reacción redox:



- a) Ajústela por el método del ion-electrón.
 b) Calcule el volumen de NO, medido en condiciones normales, que se obtiene cuando reaccionan 7,5 g de Cu con 1 litro de disolución 0,2 M de HNO₃.

Masa atómica: Cu = 63,5.

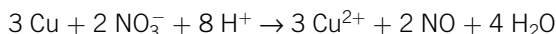
(Andalucía, 2006)



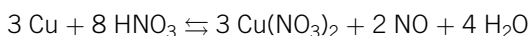
S. oxidación: $(\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-) \cdot 3$

S. reducción: $(\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}) \cdot 2$

Ecuación iónica:



Ecuación molecular:



- b) En primer lugar calculamos los moles de Cu y de HNO₃ para ver cuál de los dos reactivos está en exceso.

$$n = \frac{m}{M} \rightarrow n = \frac{7,5 \text{ g}}{63,5 \text{ g/mol}} = 0,118 \text{ mol Cu}$$

$$M = \frac{n}{V(\text{L})} \rightarrow n = M \cdot V(\text{L}) = 0,2 \text{ M} \cdot 1 \text{ L} = 0,2 \text{ mol HNO}_3$$

Vemos cuántos moles de HNO₃ se necesitan para reaccionar con los 0,118 mol de Cu:

$$n(\text{HNO}_3) = 0,118 \text{ mol Cu} \cdot \frac{8 \text{ mol HNO}_3}{3 \text{ mol Cu}} = 0,31 \text{ mol HNO}_3$$

Vemos que el HNO₃ está en defecto, y el cobre, en exceso.

Por tanto, usaremos los 0,2 mol de HNO₃ para realizar los cálculos con factores de conversión:

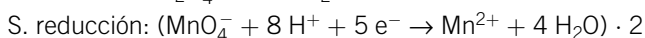
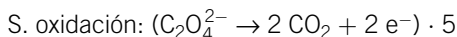
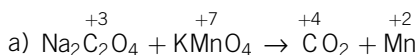
$$V(\text{NO}) = 0,2 \text{ mol HNO}_3 \cdot \frac{2 \text{ mol NO}}{8 \text{ mol HNO}_3} \cdot \frac{22,4 \text{ L}}{1 \text{ mol NO}} = 1,12 \text{ L NO}$$

9. En la valoración de 25,0 mL de una disolución de oxalato de sodio, Na₂C₂O₄, se han gastado 15,0 mL de permanganato de potasio, KMnO₄, 0,120 M.

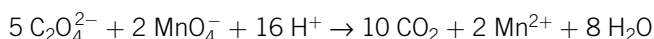
- a) Ajuste la reacción por el método ion-electrón sabiendo que el permanganato se reduce a iones Mn⁺² y el oxalato se oxida a CO₂.
 b) Calcule la molaridad de la disolución de oxalato.

(Aragón, 2005)

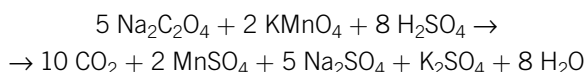
de electrones



Ecuación iónica:



Ecuación molecular:



b) En primer lugar calculamos los moles de permanganato potásico.

$$M = \frac{n}{V(\text{L})} \rightarrow$$

$$\rightarrow n = M \cdot V(\text{L}) = 0,12 \text{ M} \cdot 15 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol KMnO}_4$$

A través de factores de conversión calculamos los moles de oxalato de sodio:

$$\begin{aligned} n(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) &= 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol KMnO}_4 \cdot \frac{5 \text{ mol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2 \text{ mol KMnO}_4} = \\ &= 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \end{aligned}$$

Como han reaccionado 25 mL de disolución, calculamos la molaridad de la disolución de oxalato:

$$M = \frac{n}{V(\text{L})} \rightarrow M = \frac{4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{25 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0,18 \text{ M}$$

10. Se dispone de una pila, formada por un electrodo de cinc y otro de plata sumergidos en una disolución 1 M de sus respectivos iones, Zn^{2+} y Ag^+ . Razone la veracidad o falsedad de las afirmaciones siguientes:

- a) La plata es el cátodo, y el cinc, el ánodo.
- b) El potencial de la pila es 0,04 V.
- c) En el ánodo de la pila tiene lugar la reducción del oxidante.

Datos: $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$.

(Andalucía, 2007)

- a) Verdadera. Para que la reacción sea espontánea el potencial del cátodo ha de ser mayor que el del ánodo. Se cumple:

$$E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) > E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

- b) Falso.

$$E_{\text{pila}}^0 = E_{\text{cátodo}}^0 - E_{\text{ánodo}}^0 \rightarrow E_{\text{pila}}^0 = 0,8 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 1,56 \text{ V}$$

- c) Falso. En el ánodo se produce la oxidación del reductor.

- 11.** Disponemos de Zn metálico, Cu metálico y disoluciones 1 M de nitrato de cinc y 1 M de nitrato de cobre (II). Explica cuál o cuáles de las sustancias anteriores se podrían utilizar y escribe las semirreacciones redox correspondientes para que:

- a) Los iones Fe^{3+} de una disolución se reduzcan a iones Fe^{2+} .
 b) Los iones Fe^{3+} de una disolución se reduzcan a iones Fe^{2+} y estos se reduzcan a Fe metálico.

Potenciales de reducción estándar: $E^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$;
 $E^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$;
 $E^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$.

(País Vasco, 2006)

- a) Si el Fe^{3+} se reduce actuaría como cátodo de una hipotética pila, y para ello su potencial ha de ser mayor que la especie que se oxida. Vemos que: $E^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > E^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ y $E^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > E^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$. Se puede usar tanto el electrodo de cobre como el de cinc. Las semirreacciones serían:

- S. oxidación: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$
 S. oxidación: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$
- S. reducción: $\text{Fe}^{3+} + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$
 S. reducción: $\text{Fe}^{3+} + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

- b) En este caso, además de la condición anterior se tiene que cumplir que el potencial $E^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$ sea mayor que el del cinc o el del cobre. Aquí solo se cumple: $E^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) > E^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$. Solo se puede usar el electrodo de cinc. Las semirreacciones serán:

- S. oxidación: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$
- S. reducción: $\text{Fe}^{3+} + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$
 S. reducción: $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$

- 12.** a) Concepto electrónico de oxidación y de reducción.
 b) Calcular el estado de oxidación o número de oxidación de cada elemento en los compuestos $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$.

(Extremadura, 2006)

- a) Una reacción de oxidación-reducción es aquella en la que se produce una transferencia de electrones.
- Oxidación: proceso en el que una sustancia (reductor) pierde electrones, aumentando su número de oxidación.
 - Reducción: proceso en el que una sustancia (oxidante) gana electrones, disminuyendo su número de oxidación.

de electrones

b) En el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

El Na, al ser un alcalino, tendrá n.º ox. +1. Su aportación a la molécula será: $2 \cdot (+1) = +2$.

El O presenta n.º ox. -2. Su aportación a la molécula será: $3 \cdot (-2) = -6$.

Como la molécula $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ es neutra, la suma de los n.º ox. será cero, luego:

$$\begin{aligned} \text{n.º ox. (S)} \cdot 2 + \text{n.º ox. (Na)} \cdot 2 + \text{n.º ox. (O)} \cdot 3 &= 0 \rightarrow \\ \rightarrow \text{n.º ox. (S)} \cdot 2 + (+1) \cdot 2 + (-2) \cdot 3 &= 0 \rightarrow \text{n.º ox. (S)} = +2 \end{aligned}$$

En el $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$.

El Ca, al ser un alcalinotérreo, tendrá n.º ox. +2.

El O presenta n.º ox. -2. Su aportación a la molécula será: $8 \cdot (-2) = -16$.

Como la molécula $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ es neutra, la suma de los n.º ox. será cero, luego:

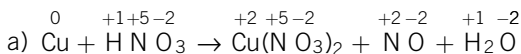
$$\begin{aligned} \text{n.º ox. (Cl)} \cdot 2 + \text{n.º ox. (Ca)} + \text{n.º ox. (O)} \cdot 8 &= 0 \rightarrow \\ \rightarrow \text{n.º ox. (Cl)} \cdot 2 + (+2) + (-2) \cdot 8 &= 0 \rightarrow \text{n.º ox. (Cl)} = +7 \end{aligned}$$

13. Dada la reacción:



- a) Indica los estados de oxidación de todos los átomos en cada una de las moléculas de la reacción y cuáles son los que se oxidan y los que se reducen. Escribe, utilizando el método del ion-electrón, las semirreacciones iónicas.
- b) Escribe la reacción global ajustada y calcula la cantidad máxima de nitrato de cobre que se podría obtener por reacción de 100 cm^3 de disolución 3 M de ácido nítrico sobre 10 g de cobre. Datos: H = 1; N = 14; O = 16; Cu = 63,5.

(País Vasco, 2006)



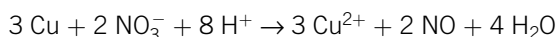
S. oxidación: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$

S. reducción: $\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$

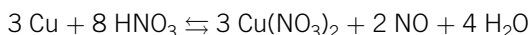
b) S. oxidación: $(\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-) \cdot 3$

S. reducción: $(\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}) \cdot 2$

Ecuación iónica:



Ecuación molecular:



Reacciones de transferencia

En primer lugar calculamos los moles de Cu y de HNO_3 para ver cuál de los dos reactivos está en exceso:

$$n = \frac{m}{M} \rightarrow n = \frac{10 \text{ g}}{63,5 \text{ g/mol}} = 0,16 \text{ mol Cu}$$

$$M = \frac{n}{V(\text{L})} \rightarrow n = M \cdot V(\text{L}) = 3 \text{ M} \cdot 100 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0,3 \text{ mol HNO}_3$$

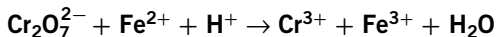
Vemos cuántos moles de HNO_3 se necesitan para reaccionar con los 0,118 moles de Cu.

$$n(\text{HNO}_3) = 0,16 \text{ mol Cu} \cdot \frac{8 \text{ mol HNO}_3}{3 \text{ mol Cu}} = 0,42 \text{ mol HNO}_3$$

Vemos que el HNO_3 está en defecto, y el cobre, en exceso. Por tanto, usaremos los 0,3 mol de HNO_3 para realizar los cálculos con factores de conversión, teniendo en cuenta que la masa molecular del nitrato de cobre (II) es 187,5 g/mol:

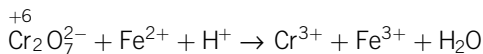
$$m(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 0,2 \text{ mol HNO}_3 \cdot \frac{3 \text{ mol Cu}(\text{NO}_3)_2}{8 \text{ mol HNO}_3} \cdot \frac{187,5 \text{ g Cu}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Cu}(\text{NO}_3)_2} = 21,1 \text{ g Cu}(\text{NO}_3)_2$$

14. Considere la reacción redox:



- ¿Qué especie es el oxidante y a qué se reduce?
¿Pierde o gana electrones?
- ¿Qué especie es el reductor y a qué se oxida?
¿Pierde o gana electrones?
- Ajuste por el método del ion-electrón la reacción molecular entre FeSO_4 y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en presencia de ácido sulfúrico, para dar $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, entre otras sustancias.

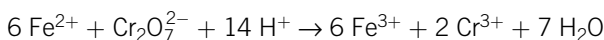
(C. Madrid, 2002)



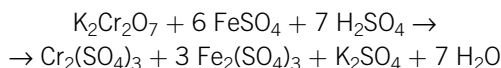
- La especie oxidante será aquella que se reduzca disminuyendo su número de oxidación y ganando electrones. Esta especie es el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, que se reduce a Cr^{3+} .
- La especie reductora será aquella que se oxide aumentando su número de oxidación y perdiendo electrones. Esta especie es el Fe^{2+} , que se oxida a Fe^{3+} .
- S. oxidación: $(\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1 \text{ e}^-) \cdot 6$
S. reducción: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{ H}^+ + 6 \text{ e}^- \rightarrow 2 \text{ Cr}^{3+} + 7 \text{ H}_2\text{O}$

de electrones

Ecuación iónica:



Ecuación molecular:

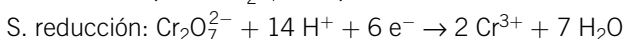
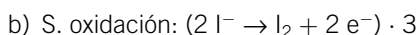
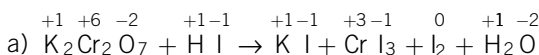


15. Teniendo en cuenta la siguiente reacción global, en medio ácido y sin ajustar:

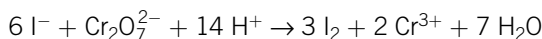


- a) Indique los estados de oxidación de todos los átomos en cada una de las moléculas de la reacción.
b) Escriba y ajuste las semirreacciones de oxidación y reducción, así como la reacción global.

(C. Madrid, 2004)



Ecuación iónica:



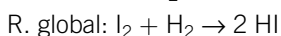
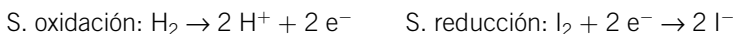
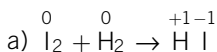
Ecuación molecular:



16. Cuando el I_2 reacciona con gas hidrógeno se transforma en yoduro de hidrógeno:

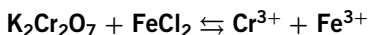
- a) Escriba el proceso que tiene lugar, estableciendo las correspondientes semirreacciones redox.
b) Identifique, razonando la respuesta, la especie oxidante y la especie reductora.
c) ¿Cuántos electrones se transfieren para obtener un mol de yoduro de hidrógeno según el proceso redox indicado? Razone la respuesta.

(Andalucía, 2007)



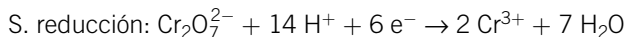
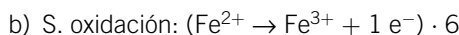
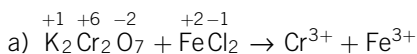
- b) I_2 se reduce y será la especie oxidante. H_2 se oxida y será la especie reductora.

- c) Vemos que para 2 moles de HI se intercambian 2 moles de electrones, luego para obtener 1 mol de yoduro de hidrógeno se transfiere 1 mol de electrones.

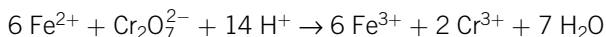
17. Dada la reacción de oxidación-reducción:

- Indica los estados de oxidación de todos los elementos en cada una de las especies químicas de la reacción.
- Escribe y ajusta las semirreacciones de oxidación y reducción en medio ácido.
- Escribe la reacción global ajustada.
- Identifica, justificando brevemente la respuesta, el agente oxidante y el reductor.

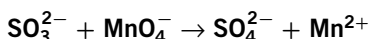
(Aragón, 2006)



c) Ecuación iónica:

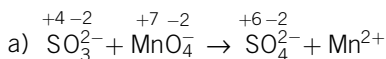


Ecuación molecular:

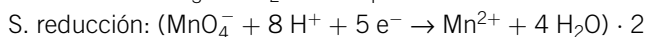
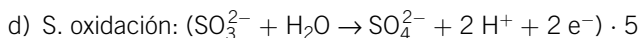
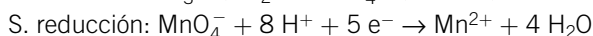
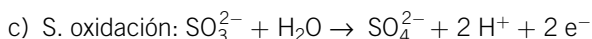
d) El $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ se reduce, por lo que será el agente oxidante.El Fe^{2+} se oxida y será el agente reductor.**18. Dada la reacción de oxidación-reducción:**

- Indique los estados de oxidación de todos los elementos en cada uno de los iones de la reacción.
- Nombre todos los iones.
- Escriba y ajuste las semirreacciones de oxidación y reducción en medio ácido.
- Escriba la reacción iónica ajustada.

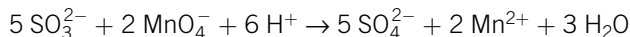
(C. Madrid, 2005)



b) SO_3^{2-} : ion sulfito; MnO_4^- : ion permanganato; SO_4^{2-} : ion sulfato; Mn^{2+} : ion manganeso (II).



Ecuación iónica:

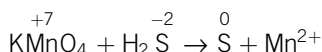


de electrones

19. El permanganato de potasio, en medio ácido, es capaz de oxidar al sulfuro de hidrógeno a azufre pasando el permanganato a ion manganeso (II).

- a) Ajuste la reacción iónica por el método del ion-electrón, indicando la especie que se oxida y la que se reduce.
b) Suponiendo que el ácido empleado es el ácido sulfúrico, complete la reacción que tiene lugar.

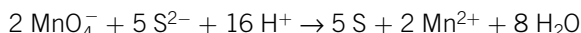
(Castilla y León, 2007)



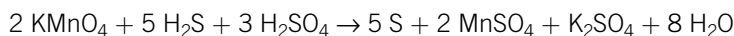
a) S. oxidación: $(\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S} + 2 \text{e}^-) \cdot 5$

S. reducción: $(\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}) \cdot 2$

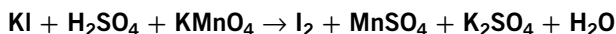
Ecuación iónica:



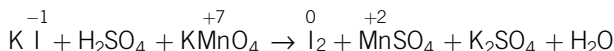
- b) Suponiendo que el medio ácido lo aporta el ácido sulfúrico, la ecuación molecular será:



20. Escribir y ajustar las semirreacciones iónicas y la relación global de la siguiente ecuación que tiene lugar en medio ácido:



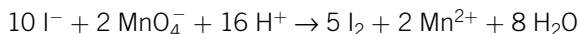
(Extremadura, 2005)



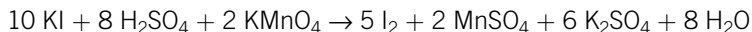
S. oxidación: $(2 \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{e}^-) \cdot 5$

S. reducción: $(\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}) \cdot 2$

Ecuación iónica:

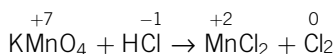


Ecuación molecular:



21. Ajuste iónica y molecularmente por el método del ion-electrón la reacción del permanganato potásico (KMnO_4) con ácido clorhídrico para dar, entre otras especies, cloruro de manganeso (II) y cloro.

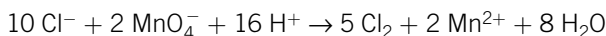
(R. Murcia, 2005)



S. oxidación: $(2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-) \cdot 5$

S. reducción: $(\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}) \cdot 2$

Ecuación iónica:



Ecuación molecular:



- 22. El bromuro de potasio reacciona con el ácido sulfúrico concentrado para dar sulfato de potasio, bromo libre, dióxido de azufre y agua. Conteste a las siguientes preguntas:**

a) **Formule y ajuste las semirreacciones iónicas redox y la reacción neta molecular.**

b) **¿Cuántos cm³ de bromo se producirán al hacer reaccionar 20 g de bromuro de potasio con ácido sulfúrico en exceso?**

Datos: Br = 80, K = 39; $d(\text{Br}_2) = 2,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

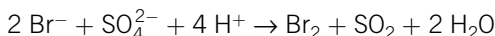
(C. Madrid, 2003)



a) S. oxidación: $2 \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2 \text{e}^-$

S. reducción: $\text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Ecuación iónica:



Ecuación molecular:



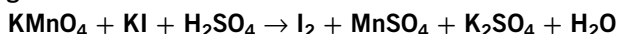
b) En primer lugar calculamos los moles que se corresponden con 20 g de bromuro de potasio teniendo en cuenta que su masa molecular es 119 g/mol.

$$n = \frac{m}{M} \rightarrow n = \frac{20 \text{ g}}{119 \text{ g/mol}} = 0,17 \text{ mol KBr}$$

Con la estequiometría de la reacción, aplicando factores de conversión y teniendo en cuenta que la masa molecular del bromo es 160 g/mol:

$$\begin{aligned} V(\text{Br}_2) &= 0,17 \cancel{\text{ mol KBr}} \cdot \frac{1 \cancel{\text{ mol Br}_2}}{2 \cancel{\text{ mol KBr}}} \cdot \frac{160 \cancel{\text{ g Br}_2}}{1 \cancel{\text{ mol Br}_2}} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ Br}_2}{2,8 \cancel{\text{ g Br}_2}} = \\ &= 4,8 \text{ cm}^3 \text{ Br}_2 \end{aligned}$$

- 23. Dada la siguiente reacción en disolución acuosa:**

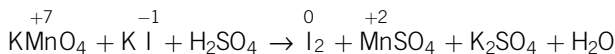


a) **Ajuste la reacción, en forma molecular, por el método del ion-electrón.**

b) **Calcule los litros de disolución 2 M de KMnO_4 necesarios para obtener 1 kg de I_2 . Masa atómica: I = 126,9.**

(R. Murcia, 2006)

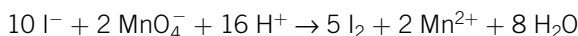
de electrones



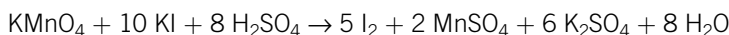
a) S. oxidación: $(2 \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{e}^-) \cdot 5$

S. reducción: $(\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}) \cdot 2$

Ecuación iónica:



Ecuación molecular:



b) En primer lugar calculamos los moles que equivalen a 1 kg de I_2 teniendo en cuenta que su masa molecular es 253,8 g/mol.

$$n = \frac{m}{M} \rightarrow n = \frac{1000 \text{ g}}{253,8 \text{ g/mol}} = 3,94 \text{ mol I}_2$$

Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción calculamos los moles de permanganato potásico necesarios para obtener esa cantidad de I_2 .

$$n(\text{KMnO}_4) = 3,94 \cancel{\text{ mol I}_2} \cdot \frac{2 \text{ mol KMnO}_4}{5 \cancel{\text{ mol I}_2}} = 1,576 \text{ mol KMnO}_4$$

Sabiendo que la disolución de permanganato potásico es 2 M, el volumen que necesitamos de ella es:

$$M = \frac{n}{V(L)} \rightarrow$$

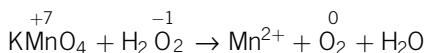
$$\rightarrow V(L) = \frac{n}{M} = \frac{1,576 \text{ mol}}{2 \text{ M}} = 0,788 \text{ L disol. KMnO}_4 = 788 \text{ mL}$$

24. En disolución acuosa, en medio ácido, el permanganato potásico reacciona con peróxido de hidrógeno para dar iones manganeso (II), oxígeno y agua.

a) Ajustar la reacción por el método del ion-electrón e indicar quién es el oxidante y quién es el reductor.

b) Calcular el número de moles de permanganato potásico necesarios para obtener 2 L de oxígeno medidos en condiciones normales.

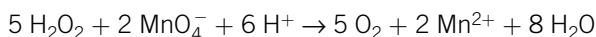
(La Rioja, 2005)



a) S. oxidación: $(\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-) \cdot 5$; H_2O_2 es el agente reductor.

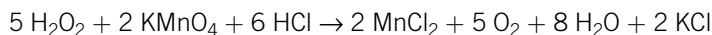
S. reducción: $(\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}) \cdot 2$;
 MnO_4^- es el agente oxidante.

Ecuación iónica:



Reacciones de transferencia

Ecuación molecular:



- b) Teniendo en cuenta que nos encontramos en condiciones normales y la estequiometría de la reacción, utilizamos factores de conversión:

$$n(\text{KMnO}_4) = 2 \cancel{\text{ L O}_2} \cdot \frac{1 \cancel{\text{ mol O}_2}}{22,4 \cancel{\text{ L}}} \cdot \frac{2 \text{ mol KMnO}_4}{5 \cancel{\text{ mol O}_2}} =$$

$$= 0,036 \text{ mol KMnO}_4$$

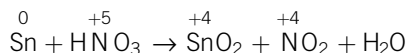
25. El estaño metálico reacciona con el ácido nítrico concentrado y forma óxido de estaño (IV), dióxido de nitrógeno y agua.

a) Ajuste la reacción por el método del ion-electrón.

b) Calcule el volumen de una disolución de ácido nítrico del 16,0 % en masa y densidad $1,09 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ que reaccionará estequiométricamente con 2,00 g de estaño.

Datos: Sn = 118,7; H = 1,0; N = 14,0; O = 16,0.

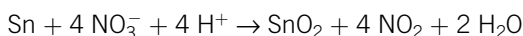
(Cataluña, 2007)



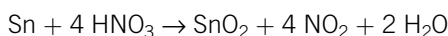
a) S. oxidación: $\text{Sn} + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO}_2 + 4 \text{ H}^+ + 4 \text{ e}^-$

S. reducción: $(\text{NO}_3^- + 2 \text{ H}^+ + 1 \text{ e}^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}) \cdot 4$

Ecuación iónica:



Ecuación molecular:



- b) En primer lugar calculamos los moles que equivalen a 2 g de estaño teniendo en cuenta que su masa atómica es 118,7 g/mol.

$$n = \frac{m}{M} \rightarrow n = \frac{2 \text{ g}}{118,7 \text{ g/mol}} = 0,017 \text{ mol Sn}$$

Teniendo en cuenta que la masa molecular del ácido nítrico es 63 g/mol, la estequiometría de la reacción y aplicando factores de conversión:

$$V(\text{HNO}_3) = 0,017 \cancel{\text{ mol Sn}} \cdot \frac{4 \cancel{\text{ mol HNO}_3}}{1 \cancel{\text{ mol Sn}}} \cdot \frac{63 \text{ g HNO}_3 \text{ puro}}{1 \cancel{\text{ mol HNO}_3}} \cdot$$

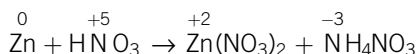
$$\cdot \frac{100 \text{ g HNO}_3 \text{ disol.}}{16 \text{ g HNO}_3 \text{ puro}} \cdot \frac{1 \text{ mL disol.}}{1,09 \text{ g disol.}} = 24,56 \text{ mL disol. HNO}_3$$

de electrones

26. El cinc en polvo reacciona con ácido nítrico dando nitratos de cinc (II) y de amonio.

- a) Ajuste la reacción por el método del ion-electrón.
 b) Calcule el volumen de ácido nítrico de riqueza del 40 % en peso y densidad $1,25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ necesarios para la disolución de 10 g de cinc.

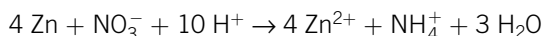
(Castilla y León, 2005)



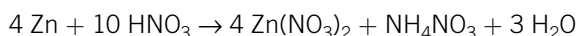
a) S. oxidación: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \cdot 4$

S. reducción: $\text{NO}_3^- + 10 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3 \text{H}_2\text{O}$

Ecuación iónica:



Ecuación molecular:



- b) En primer lugar calculamos los moles que equivalen a 10 g de cinc teniendo en cuenta que su masa atómica es 65 g/mol.

$$n = \frac{m}{M} \rightarrow n = \frac{10 \text{ g}}{65 \text{ g/mol}} = 0,154 \text{ mol Zn}$$

Teniendo en cuenta que la masa molecular del ácido nítrico es 63 g/mol, la estequiometría de la reacción y aplicando factores de conversión:

$$\begin{aligned} V(\text{HNO}_3) &= 0,154 \cancel{\text{ mol Zn}} \cdot \frac{10 \cancel{\text{ mol HNO}_3}}{4 \cancel{\text{ mol Zn}}} \cdot \frac{63 \cancel{\text{ g HNO}_3 \text{ puro}}}{1 \cancel{\text{ mol HNO}_3}} \cdot \\ &\cdot \frac{100 \cancel{\text{ g HNO}_3 \text{ disol.}}}{40 \cancel{\text{ g HNO}_3 \text{ puro}}} \cdot \frac{1 \text{ mL disol.}}{1,25 \cancel{\text{ g disol.}}} = 48,51 \text{ mL disol. HNO}_3 \end{aligned}$$

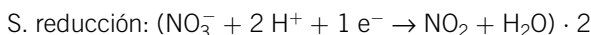
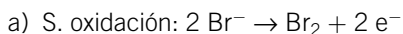
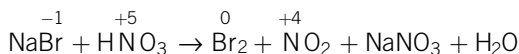
27. El bromuro de sodio reacciona con el ácido nítrico (trioxonitrato (V) de hidrógeno) para dar bromo molecular (Br_2), dióxido de nitrógeno, nitrato de sodio (trioxonitrato (V) de sodio) y agua.

- a) Ajusta la ecuación iónica y molecular por el método del ion-electrón.
 b) Calcula el volumen de disolución de ácido nítrico 2 molar que debe reaccionar con la cantidad estequiométrica de bromuro de sodio para obtener 20 gramos de bromo.

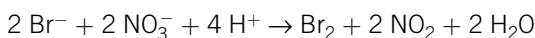
Dato: masa atómica: Br = 80.

(Castilla-La Mancha, 2005)

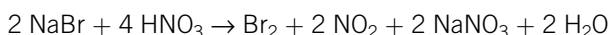
Reacciones de transferencia



Ecuación iónica:



Ecuación molecular:



- b) En primer lugar calculamos los moles que equivalen a 20 g de Br_2 teniendo en cuenta que su masa molecular es 160 g/mol.

$$n = \frac{m}{M} \rightarrow n = \frac{20 \text{ g}}{160 \text{ g/mol}} = 0,125 \text{ mol Br}_2$$

Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción calculamos los moles de ácido nítrico necesarios para obtener esa cantidad de Br_2 :

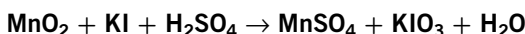
$$n(\text{HNO}_3) = 0,125 \text{ mol Br}_2 \cdot \frac{4 \text{ mol HNO}_3}{1 \text{ mol Br}_2} = 0,5 \text{ mol HNO}_3$$

Sabiendo que la disolución de ácido nítrico es 2 M, el volumen que necesitaríamos de ella es:

$$M = \frac{n}{V(\text{L})} \rightarrow$$

$$\rightarrow V(\text{L}) = \frac{n}{M} = \frac{0,5 \text{ mol}}{2 \text{ M}} = 0,250 \text{ L disol. HNO}_3 = 250 \text{ mL}$$

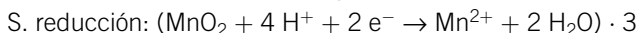
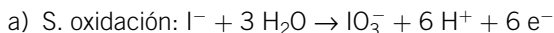
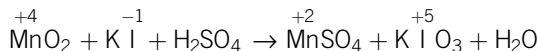
28. a) Ajustar la siguiente reacción por el método del ion-electrón.



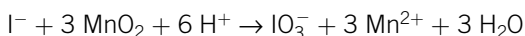
- b) Calcular cuántos gramos de oxidante se necesitan para obtener 200 gramos de iodato potásico KIO_3 .

Datos: H = 1; O = 16; S = 32; K = 39; Mn = 55; I = 127.

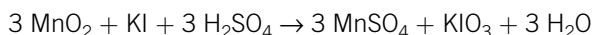
(Cantabria, 2005)



Ecuación iónica:



Ecuación molecular:



de electrones

b) El oxidante es el MnO_2 .

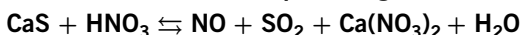
En primer lugar calculamos los moles que corresponden a 200 g de KIO_3 teniendo en cuenta que su masa molecular es 214 g/mol.

$$n = \frac{m}{M} \rightarrow n = \frac{200 \text{ g}}{214 \text{ g/mol}} = 0,93 \text{ mol KIO}_3$$

Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción, que la masa molecular del MnO_2 es 87 g/mol y aplicando factores de conversión:

$$\begin{aligned} m(\text{MnO}_2) &= 0,93 \text{ mol KIO}_3 \cdot \frac{3 \text{ mol MnO}_2}{1 \text{ mol KIO}_3} \cdot \frac{87 \text{ g MnO}_2}{1 \text{ mol MnO}_2} = \\ &= 242,73 \text{ g MnO}_2 \end{aligned}$$

29. Una muestra que contiene sulfuro de calcio, CaS , se trata con ácido nítrico concentrado hasta reacción completa, según:

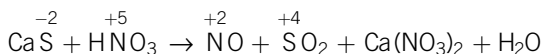


a) Ajuste por el método del ion-electrón esta reacción en sus formas iónica y molecular.

b) Sabiendo que al tratar 35 g de la muestra con exceso de ácido se obtienen 20,3 L de NO , medidos a 30°C y 780 mm de Hg, calcule la riqueza en CaS de la muestra.

Datos: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{Ca} = 40$; $\text{S} = 32$.

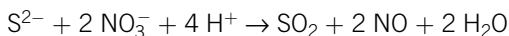
(Andalucía, 2007)



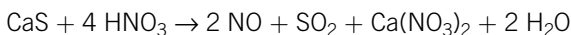
a) S. oxidación: $\text{S}^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_2 + 4 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$

S. reducción: $(\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}) \cdot 2$

Ecuación iónica:



Ecuación molecular:



b) En primer lugar calculamos los moles de NO que equivalen a los 20,3 L formados a través de la ecuación de los gases ideales.

$$P = 780 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} = 1,03 \text{ atm}$$

$$T = 30 + 273 = 303 \text{ K}$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow$$

$$\rightarrow n(\text{NO}) = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,03 \text{ atm} \cdot 20,3 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 303 \text{ K}} = 0,84 \text{ mol NO}$$

A partir de la estequiometría de la reacción, los factores de conversión adecuados y sabiendo que la masa molecular del CaS es 72 g/mol, calculamos la masa de CaS que se necesita para producir esos moles de NO:

$$m(\text{CaS}) = 0,84 \cancel{\text{ mol NO}} \cdot \frac{1 \cancel{\text{ mol CaS}}}{2 \cancel{\text{ mol NO}}} \cdot \frac{72 \text{ g CaS}}{1 \cancel{\text{ mol CaS}}} = 30,24 \text{ g CaS}$$

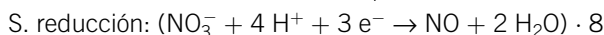
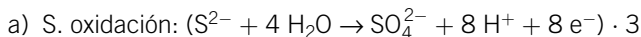
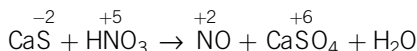
Como se han utilizado 35 g de CaS, la riqueza de la muestra será:

$$\text{Riqueza} = \frac{\text{masa pura}}{\text{masa impura}} \cdot 100 \rightarrow \text{Riqueza} = \frac{30,24 \text{ g}}{35 \text{ g}} \cdot 100 = 86,4 \%$$

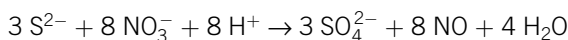
- 30. En una muestra de 100 g existen CaS y otros componentes inertes. Al tratar esa muestra con HNO_3 1,5 M hasta reacción completa se obtienen 20,3 litros de NO a 780 mm Hg y 25 °C.**
- a) Ajuste la ecuación mediante el método del ion-electrón.**
- b) Calcule la masa de CaS contenido en la muestra sabiendo que además del óxido de nitrógeno (II) se forman sulfato de calcio y agua.**

Datos: masas atómicas: S = 32; Ca = 40; N = 14; O = 16; H = 1; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

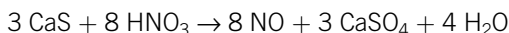
(Cantabria, 2007)



Ecuación iónica:



Ecuación molecular:



- b) En primer lugar calculamos los moles de NO que equivalen a 20,3 L formados con la ecuación de los gases ideales.

$$P = 780 \cancel{\text{ mm Hg}} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \cancel{\text{ mm Hg}}} = 1,03 \text{ atm}$$

$$T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow$$

$$\rightarrow n(\text{NO}) = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,03 \text{ atm} \cdot 20,3 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K}} = 0,85 \text{ mol NO}$$

de electrones

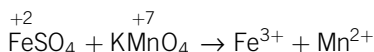
A partir de la estequiometría de la reacción, los factores de conversión adecuados y sabiendo que la masa molecular del CaS es 72 g/mol, calculamos la masa de CaS que se necesita para producir esos moles de NO y que será la contenida en la muestra:

$$m(\text{CaS}) = 0,85 \cancel{\text{ mol NO}} \cdot \frac{3 \cancel{\text{ mol CaS}}}{8 \cancel{\text{ mol NO}}} \cdot \frac{72 \text{ g CaS}}{1 \cancel{\text{ mol CaS}}} = 23 \text{ g CaS}$$

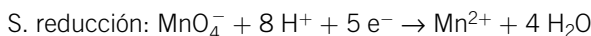
- 31. Para determinar la concentración de una disolución de sulfato de hierro (II) se valoran 50 mL de la misma con una disolución de permanganato de potasio de concentración 1 M en medio ácido. Como consecuencia del proceso redox el hierro pasa a Fe^{3+} y el manganeso a Mn^{2+} .**

- Escriba y ajuste la reacción que se produce durante la valoración.
- Identifique el elemento que se oxida y el que se reduce.
- Sabiendo que se han consumido 22 mL de la disolución de permanganato de potasio, determine la concentración del sulfato de hierro (II).

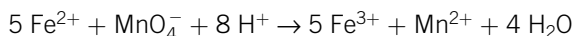
(Aragón, 2007)



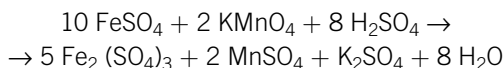
- a) S. oxidación: $(\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1 \text{ e}^-) \cdot 5$



Ecuación iónica:



Ecuación molecular:



- Se oxida Fe^{2+} y se reduce el ion permanganato, MnO_4^- .
- En primer lugar calculamos los moles contenidos en 22 mL de disolución 1 M.

$$M = \frac{n}{V(\text{L})} \rightarrow n = M \cdot V(\text{L}) \rightarrow$$

$$\rightarrow n = 1 \text{ M} \cdot 22 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0,022 \text{ mol KMnO}_4$$

Por estequiometría calculamos los moles de sulfato de hierro (II) que reaccionarían con ellos:

$$n(\text{FeSO}_4) = 0,022 \cancel{\text{ mol KMnO}_4} \cdot \frac{10 \text{ mol FeSO}_4}{2 \cancel{\text{ mol KMnO}_4}} = 0,11 \text{ mol FeSO}_4$$

Por último calculamos la molaridad de los 50 mL de disolución de sulfato de hierro (II):

$$M = \frac{n}{V(\text{L})} \rightarrow M = \frac{0,11 \text{ mol}}{50 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 2,2 \text{ M}$$

32. Una reacción frecuente en la valoración de exceso de dicromato potásico presente en una disolución es la siguiente:



Se pide:

- Ajustar la ecuación anterior aplicando el método del ion-electrón, señalando cuáles son las semirreacciones de oxidación y de reducción.
- Un volumen de 10 mL de esa disolución de dicromato reacciona con 20 mL de una disolución de sulfato de hierro (II) que contiene 5 g de sal por litro de disolución. Calcular la concentración molar de una disolución de dicromato potásico.

Datos: masas atómicas: Cr = 52; K = 39,1; O = 16; H = 1; S = 32; Fe = 55,8.

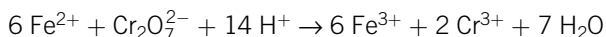
(Cantabria, 2007)



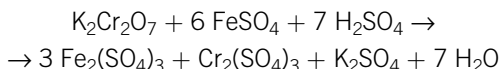
a) S. oxidación: $(2 \text{Fe}^{2+} \rightarrow 2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{e}^-) \cdot 3$

S. reducción: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$

Ecuación iónica:



Ecuación molecular:



- b) En primer lugar calculamos la molaridad de una disolución de FeSO_4 , 5 g/L, teniendo en cuenta que la masa molecular del FeSO_4 es 151,8 g/mol.

$$[\text{FeSO}_4] = \frac{5 \text{ g } \cancel{\text{FeSO}_4}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{FeSO}_4}{151,8 \text{ g } \cancel{\text{FeSO}_4}} = 0,0329 \text{ M}$$

Calculamos los moles presentes en 20 mL de esta disolución:

$$M = \frac{n}{V(\text{L})} \rightarrow n = M \cdot V(\text{L}) \rightarrow$$

$$\rightarrow n = 0,0329 \text{ M} \cdot 20 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 6,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol } \text{FeSO}_4$$

Por estequiometría calculamos los moles de dicromato potásico que reaccionarían con ellos:

$$\begin{aligned} n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) &= 6,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol } \cancel{\text{FeSO}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{6 \text{ mol } \cancel{\text{FeSO}_4}} = \\ &= 1,097 \cdot 10^{-4} \text{ mol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \end{aligned}$$

de electrones

Por último calculamos la molaridad de los 10 mL de disolución de dicromato potásico:

$$M = \frac{n}{V(L)} \rightarrow M = \frac{1,097 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{10 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0,011 \text{ M}$$

- 33.** Si 18 mL de una disolución 0,15 molar de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ reaccionan exactamente con un volumen V de disolución 0,9 molar de FeSO_4 , de acuerdo con la reacción:



- a) Ajuste la reacción molecular aplicando el método del ion-electrón.
b) Determine el valor del volumen V .
c) Masa de Fe contenida en ese volumen.

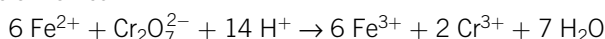
(Cantabria, 2006)



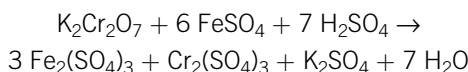
a) S. oxidación: $(2 \text{Fe}^{2+} \rightarrow 2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{e}^-) \cdot 3$

S. reducción: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$

Ecuación iónica:



Ecuación molecular:



- b) Calculamos los moles presentes en 18 mL de la disolución 0,15 M de dicromato potásico:

$$M = \frac{n}{V(L)} \rightarrow n = M \cdot V(L) \rightarrow$$

$$\rightarrow n = 0,15 \text{ M} \cdot 18 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

Por estequiometría calculamos los moles de sulfato de hierro (II) que reaccionarían con ellos:

$$\begin{aligned} n(\text{FeSO}_4) &= 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \frac{6 \text{ mol FeSO}_4}{1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \\ &= 0,0162 \text{ mol FeSO}_4 \end{aligned}$$

Por último calculamos el volumen de disolución 0,9 M de sulfato de hierro (II):

$$M = \frac{n}{V(L)} \rightarrow V(L) = \frac{n}{M} \rightarrow$$

$$\rightarrow V(L) = \frac{0,0162 \text{ mol}}{0,9 \text{ M}} = 0,018 \text{ L} \rightarrow 18 \text{ mL FeSO}_4$$

- c) En 0,0162 mol de FeSO_4 tendremos 0,0162 mol de Fe.
La masa contenida será:

$$n = \frac{m}{Mm} \rightarrow m = n \cdot Mm \rightarrow m = 0,0162 \text{ mol} \cdot 55,8 \text{ g/mol} = 0,9 \text{ g}$$

34. Indique:

- a) **Por qué se produce corriente eléctrica en una pila galvánica cuando está colocado el puente salino, y en ausencia no hay corriente (comente algún ejemplo).**
b) **Qué es el electrodo estándar de hidrógeno.**

(C. F. Navarra, 2006)

- a) La función del puente salino es mantener la electroneutralidad de la pila mediante el movimiento interno de iones y cerrar el circuito. Si no existiera, un lado de la pila se saturaría de iones positivos y otro de iones negativos y la pila dejaría de funcionar. Deberá ser, por tanto, un medio iónico que evite que las disoluciones se mezclen directamente, permitiendo únicamente el paso de iones.
Esto se logra preparando una gelatina con una disolución saturada y caliente de KNO_3 o KCl que se introduce en un tubo en U. Por ejemplo, en la pila Daniell los iones Cl^- del puente salino se mueven hacia el ánodo para compensar el aumento de carga positiva que se genera en él al producirse Zn^{2+} . Por otro lado, los iones K^+ del puente salino se mueven hacia el cátodo para compensar la pérdida de carga positiva que se produce en él cuando los iones Cu^{2+} se transforman en cobre metálico.
- b) El electrodo estándar de hidrógeno, EEH, consiste en una lámina de un metal inerte, generalmente platino, sumergida en una disolución de HCl 1 M a 25 °C, por la que burbujea gas hidrógeno, H_2 , a una presión de 1 atm. A este electrodo se le ha asignado de forma arbitraria un potencial estándar $E^0 = 0,00 \text{ V}$.

35. A partir de los potenciales de reducción estándar:

$E^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$, $E^0 (\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$

y $E^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$, indica, justificando brevemente la respuesta, si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones:

- a) **Con un electrodo de Zn^{2+}/Zn y otro de Cd^{2+}/Cd no se puede construir una pila, ya que ambos tienen potenciales de reducción estándar negativos y hace falta que uno sea positivo.**
b) **Si en una disolución que contiene iones Cu^{2+} se introduce una lámina de cinc, sobre ella se depositará cobre metálico.**
c) **Si a una disolución que contiene iones Cd^{2+} se le añaden iones Cu^{2+} , se depositará cobre metálico.**

(Aragón, 2006)

de electrones

- a) Falsa. Actuará como cátodo el electrodo con mayor potencial de reducción. En este caso será el menos negativo, para que la pila formada tenga un potencial positivo.

En nuestro caso, el cátodo será el electrodo de cadmio, y el ánodo, el de cinc.

$$E_{\text{pila}}^0 = E_{\text{cátodo}}^0 - E_{\text{ánodo}}^0 \rightarrow E_{\text{pila}}^0 = -0,40 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 0,36 \text{ V}$$

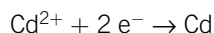
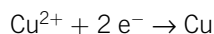
- b) Verdadera. Para que se deposite Cu metálico las semirreacciones serán:

- S. oxidación: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$
- S. reducción: $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

Es decir, el electrodo de cobre actuará como cátodo, y el de cinc, como ánodo. Para que esto ocurra ha de cumplirse:

$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$. Vemos que esto es así, por lo que la afirmación es correcta.

- c) Falso. Las reacciones que ocurrirían serían:



Ambas son reacciones de reducción, ya que no hay metales libres para que se den las reacciones contrarias.

36. En el laboratorio se han realizado los siguientes experimentos:

Experimento	Reactivos	Resultados
Tubo 1	Hilo de plata + ácido clorhídrico	No se observa reacción
Tubo 2	Lámina de aluminio + ácido clorhídrico	Desprendimiento de un gas

- a) Justificar, utilizando los potenciales estándar de reducción, por qué no se observa reacción en el tubo 1.
- b) Utilizando el método del ion-electrón, escribir la ecuación iónica ajustada de la reacción que ha tenido lugar en el tubo 2, indicando qué especie se oxida y cuál se reduce.
- c) Dibujar un esquema de la pila que podría construirse utilizando la reacción del tubo 2 señalando el ánodo, el cátodo y el sentido del movimiento de los iones del puente salino.

Datos: $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $E^0(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$.

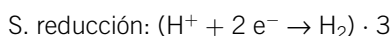
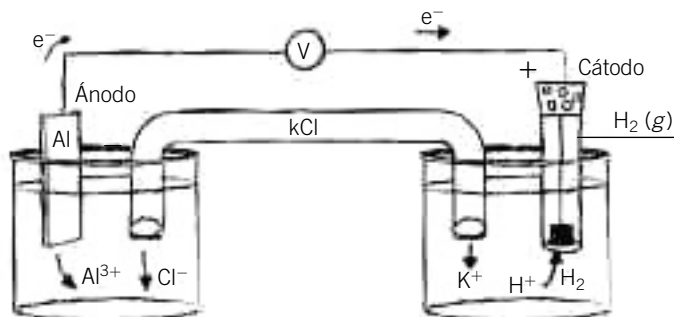
(P. Asturias, 2006)

- a) En el tubo 1 tenemos plata metálica e iones H^+ ; por tanto, debería producirse la oxidación de la plata; $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+$ (ánodo) y la reducción del hidrógeno $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ (cátodo).

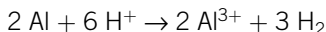
Reacciones de transferencia

Para que esto suceda el potencial de reducción del hidrógeno tendría que ser mayor que el de la plata, para que el potencial de la hipotética pila formada fuese positivo y la reacción, espontánea. Vemos que el potencial del hidrógeno es menor que el de la plata; luego la reacción no es espontánea y no será posible.

$$E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V} < E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$$

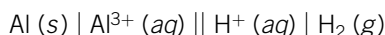


Reacción global:

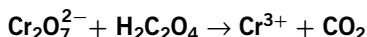


Vemos que se oxida el aluminio y se reducen los protones.

c) El esquema de la pila sería:



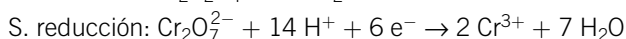
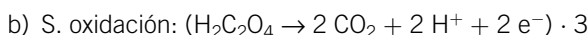
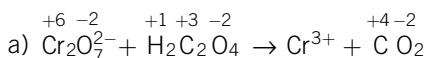
37. En disolución ácida, el ion dicromato oxida al ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) a CO_2 según la reacción (sin ajustar):



- Indique los estados de oxidación de todos los átomos en cada uno de los reactivos y productos de dicha reacción.
- Escriba y ajuste las semirreacciones de oxidación y reducción.
- Ajuste la reacción global.
- Justifique si es espontánea o no en condiciones estándar.

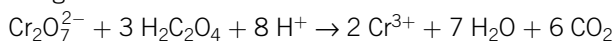
Datos: $E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$; $E^0(\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = -0,49 \text{ V}$.

(C. Madrid, 2007)



de electrones

c) Ecuación global:



d) El ion dicromato actuaría como el cátodo de una hipotética pila, y el ácido oxálico, como ánodo.

$$E_{\text{pila}}^0 = E_{\text{cátodo}}^0 - E_{\text{ánodo}}^0 \rightarrow E_{\text{pila}}^0 = E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) - E^0(\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1,33 \text{ V} - (-0,49 \text{ V}) = 1,82 \text{ V}$$

$$E_{\text{pila}}^0 > 0; \text{ espontánea}$$

38. Conociendo los potenciales normales de reducción de los halógenos:

a) Escriba las siguientes reacciones y determine cuáles serán espontáneas:

i) Oxidación del ion bromuro por yodo.

ii) Reducción de cloro por ion bromuro.

iii) Oxidación de yoduro con cloro.

b) Justifique cuál es la especie más oxidante y cuál es la más reductora.

Datos: $E^0(\text{F}_2/\text{F}^-) = 2,85 \text{ V}$; $E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$;

$E^0(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,07 \text{ V}$; $E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$

(C. Madrid, 2004)

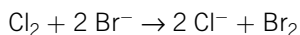
a) i) S. oxidación: $2 \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2 \text{e}^-$. Ánodo; $E^0(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,07 \text{ V}$
S. reducción: $\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-$. Cátodo; $E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$

$$E_{\text{pila}}^0 = E_{\text{cátodo}}^0 - E_{\text{ánodo}}^0 \rightarrow E_{\text{pila}}^0 = 0,54 \text{ V} - 1,07 \text{ V} = -0,53 \text{ V}$$

$$E_{\text{pila}}^0 < 0; \text{ no espontánea}$$

ii) S. oxidación: $2 \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2 \text{e}^-$. Ánodo; $E^0(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,07 \text{ V}$
S. reducción: $\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$. Cátodo; $E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$

R. global:



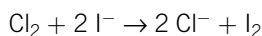
$$E_{\text{pila}}^0 = E_{\text{cátodo}}^0 - E_{\text{ánodo}}^0 \rightarrow E_{\text{pila}}^0 = 1,36 \text{ V} - 1,07 \text{ V} = 0,29 \text{ V}$$

$$E_{\text{pila}}^0 > 0; \text{ espontánea}$$

iii) S. oxidación: $2 \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{e}^-$. Ánodo; $E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$

S. reducción: $\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$. Cátodo; $E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$

R. global:



$$E_{\text{pila}}^0 = E_{\text{cátodo}}^0 - E_{\text{ánodo}}^0 \rightarrow E_{\text{pila}}^0 = 1,36 \text{ V} - 0,54 \text{ V} = 0,82 \text{ V}$$

$$E_{\text{pila}}^0 > 0; \text{ espontánea}$$

Reacciones de transferencia

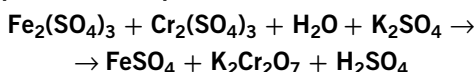
b) La especie más oxidante será la que tenga más tendencia a reducirse y, por tanto, un mayor potencial de reducción. En este caso será el flúor, F_2 .

La especie más reductora será la que tenga más tendencia a oxidarse y, por tanto, un menor potencial de reducción. En este caso será el ion yoduro, I^- .

39. Dados los potenciales estándar de reducción:

$$E^0 (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V y } E^0 (Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1,33 \text{ V}$$

a) Justifique en qué sentido se producirá la reacción:



b) Indique qué especie actúa como agente oxidante y cuál como agente reductor.

c) Ajuste la reacción, en forma molecular, por el método del ion-electrón.

(R. Murcia, 2007)

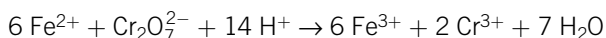
a) Dado que el potencial de reducción del dicromato es mayor que el del hierro, se producirá la reducción del dicromato y la oxidación del Fe^{2+} , para que el potencial sea positivo y la reacción, espontánea. Por tanto, la reacción se producirá de derecha a izquierda.

b) El $Cr_2O_7^{2-}$ se reduce, luego será el agente oxidante. El Fe^{2+} se oxida y será el agente reductor.

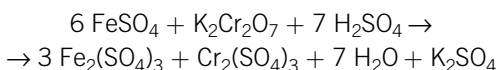
c) S. oxidación: $(2 Fe^{2+} \rightarrow 2 Fe^{3+} + 2 e^-) \cdot 3$

S. reducción: $Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6 e^- \rightarrow 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$

Ecuación iónica:



Ecuación molecular:



40. Responda a las siguientes preguntas, justificando la respuesta:

a) ¿Se puede guardar una disolución de nitrato de cobre (II) en un recipiente de aluminio? ¿Y en un recipiente de cinc metálico? ¿Y en uno de plata?

b) ¿Se puede guardar una disolución de cloruro de hierro (II) en un recipiente de aluminio? ¿Y en un recipiente de cinc metálico? ¿Y en uno de cobre metálico?

Datos: $E^0 (Cu^{2+}/Cu) = 0,34 \text{ V}$; $E^0 (Ag^+/Ag) = 0,80 \text{ V}$;

$E^0 (Al^{3+}/Al) = -1,67 \text{ V}$; $E^0 (Fe^{2+}/Fe) = -0,44 \text{ V}$; $E^0 (Zn^{2+}/Zn) = -0,74 \text{ V}$.

(C. Valenciana, 2006)

de electrones

- a) Si se deposita una disolución de nitrato de cobre (II) en un recipiente de aluminio se producirán las siguientes reacciones:

- S. oxidación: $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^-$
- S. reducción: $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

Esto es debido a que:

$$E^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V} > E^0 (\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,67 \text{ V}$$

y estas reacciones son espontáneas. El nitrato de cobre (II) no será estable, depositándose cobre metálico.

En un recipiente de cinc metálico sucederá exactamente igual, ya que $E^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V} > E^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,74 \text{ V}$ y de nuevo se depositará cobre metálico.

En un recipiente de plata, como en este caso tenemos $E^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V} < E^0 (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$, no se producirá la reducción del Cu^{2+} y no se depositará cobre metálico.

Sí se podrá usar un recipiente de plata.

- b) El razonamiento es análogo al del apartado anterior.

Si se deposita cloruro de hierro (II) en un recipiente de aluminio se producirán las siguientes reacciones:

- S. oxidación: $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^-$
- S. reducción: $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$

Esto es debido a que:

$$E^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V} > E^0 (\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,67 \text{ V}$$

y estas reacciones son espontáneas. El cloruro de hierro (II) no será estable, depositándose hierro metálico.

En un recipiente de cinc metálico sucederá exactamente igual, ya que $E^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V} > E^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,74 \text{ V}$ y de nuevo se depositará hierro metálico.

En un recipiente de cobre, como en este caso $E^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V} < E^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$, no se producirá la reducción del Fe^{2+} y no se depositará hierro metálico.

Sí se podrá usar un recipiente de cobre.

- 41. Determina la carga de un ion estaño si al hacer pasar una corriente de 24 125 culombios por una disolución de estaño se obtienen 14,84 gramos de este metal.**

Datos: Sn: 118,7; 1 F = 96 500 culombios.

(Castilla-La Mancha, 2005)

Utilizando la fórmula vista en teoría y sustituyendo:

$$m = \frac{M}{z \cdot F} \cdot Q \rightarrow z = \frac{M \cdot Q}{m \cdot F} = \frac{118,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 24\,125 \text{ C}}{14,84 \text{ g} \cdot 96\,500 \text{ C}} = 2$$

Se tratará del ion Sn^{2+} .

42. En una cuba electrolítica se hace pasar una corriente de 0,7 amperios a través de un litro de disolución de AgNO_3 0,15 M durante 3 horas.

a) ¿Cuál es el peso de plata metálica depositada en el cátodo?
Y ¿cuál es la concentración de ion plata que queda finalmente en la disolución?

b) Si en el ánodo se desprende oxígeno, dibuje el esquema de la cuba, el sentido de la corriente, y calcule cuál es el volumen de este gas, medido en condiciones normales, que se desprende durante el proceso.

Datos: $\text{Ag} = 107,8$; $F = 96\,500 \text{ C}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

(La Rioja, 2005)

- a) En primer lugar calculamos la masa de plata depositada, teniendo en cuenta que la reacción de reducción es: $\text{Ag}^+ + 1 \text{ e}^- \rightarrow \text{Ag}$ y, por tanto, $z = 1$.

Además: $Q = I \cdot t \rightarrow Q = 0,7 \text{ A} \cdot 3 \cdot 3600 \text{ s} = 7560 \text{ C}$.

$$m = \frac{M}{z \cdot F} \cdot Q \rightarrow m = \frac{107,8 \text{ g}}{1 \cdot 96\,500 \text{ C}} \cdot 7560 \text{ C} = 8,44 \text{ g}$$

Esta masa corresponde a 0,078 mol de Ag depositada, ya que:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{8,44 \text{ g}}{107,8 \text{ g/mol}} = 0,078 \text{ mol}$$

Los moles iniciales de plata en la disolución eran:

$$M = \frac{n}{V(\text{L})} \rightarrow n = M \cdot V(\text{L}) = 0,15 \text{ M} \cdot 1 \text{ L} = 0,15 \text{ mol}$$

Los moles que quedan en la disolución serán:

$$\begin{aligned} n_{\text{disolución}} &= n_{\text{iniciales}} - n_{\text{depositados}} \rightarrow \\ \rightarrow n_{\text{disolución}} &= 0,15 \text{ mol} - 0,078 \text{ mol} = 0,072 \text{ mol} \end{aligned}$$

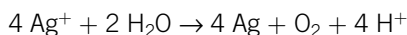
La concentración final de ion plata en la disolución será:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{n}{V(\text{L})} = \frac{0,072 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,072 \text{ M}$$

- b) Las reacciones que tendrán lugar son:

- S. oxidación: $2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{ H}^+ + 4 \text{ e}^-$
- S. reducción: $(\text{Ag}^+ + 1 \text{ e}^- \rightarrow \text{Ag}) \cdot 4$

R. global:

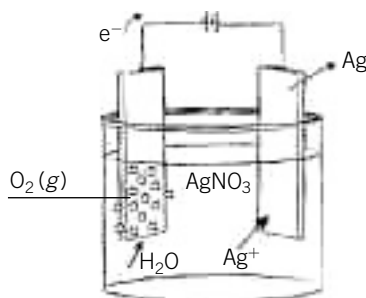


de electrones

Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción y que nos encontramos en condiciones normales, el volumen de oxígeno desprendido al depositarse 0,078 mol de Ag será:

$$V(\text{O}_2) = 0,078 \text{ mol Ag} \cdot \frac{1 \text{ mol O}_2}{4 \text{ mol Ag}} \cdot \frac{22,4 \text{ L O}_2}{1 \text{ mol O}_2} = 0,437 \text{ L O}_2 \rightarrow \\ \rightarrow V(\text{O}_2) = 437 \text{ mL}$$

El esquema de la cuba será:



- 43.** Se tienen dos cubas electrolíticas conectadas en serie, la primera contiene una disolución de sulfato de níquel (II), y la segunda, una disolución de nitrato de plata. Se hace pasar una corriente continua, depositándose 0,650 g de plata. Calcule:

- Los gramos de níquel que se habrán depositado en la primera cuba.
- La cantidad de corriente que habrá pasado a través de las cubas.
- El tiempo necesario para la deposición si por la pila circula una corriente de 2,5 A. Masas atómicas: $\text{Ag} = 107,9$; $\text{Ni} = 58,7$; $F = 96\,500 \text{ C}$.

(R. Murcia, 2006)

- a) y b) Calculamos primero la cantidad de corriente que pasa a través de las cubas con el dato de los 0,650 g de plata depositada, teniendo en cuenta: $\text{Ag}^+ + 1 \text{ e}^- \rightarrow \text{Ag}$ y $z = 1$.

$$m = \frac{M}{z \cdot F} \cdot Q \rightarrow \\ \rightarrow Q = \frac{m \cdot z \cdot F}{M} = \frac{0,650 \text{ g} \cdot 1 \cdot 96\,500 \text{ C}}{107,9 \text{ g}} = 581,32 \text{ C}$$

Con el dato anterior ya podemos calcular los gramos de níquel depositados teniendo en cuenta la reacción: $\text{Ni}^{2+} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Ni}$ y que $z = 2$.

$$m = \frac{M}{z \cdot F} \cdot Q \rightarrow m = \frac{58,7 \text{ g}}{2 \cdot 96\,500 \text{ C}} \cdot 581,32 \text{ C} = 0,177 \text{ g Ni}$$

Reacciones de transferencia de electrones

c) Dado que $Q = I \cdot t$:

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{581,32 \text{ C}}{2,5 \text{ A}} = 232,5 \text{ s} = 3,875 \text{ min}$$

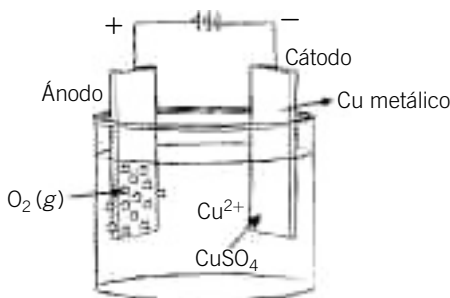
44. Se quiere obtener cobre realizando la electrolisis de una disolución de sulfato de cobre (II):

- a) Realiza un esquema de la instalación, nombrando cada uno de los elementos. Escribe las reacciones que tienen lugar en cada uno de los electrodos, indicando su polaridad. Explica lo que ocurre físicamente en ánodo y cátodo.
- b) Al hacer pasar una corriente de 5 A durante 45 minutos se depositan 4,44 g de cobre. Determina la masa atómica del cobre.

Dato: $1 F = 96\,500 \text{ C}$.

(País Vasco, 2006)

a)



Las reacciones que tienen lugar son:

- S. oxidación: $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$.
Se produce en el ánodo y se observará el burbujeo del gas oxígeno.
- S. reducción: $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$.
Se produce en el cátodo y se observará la deposición de cobre metálico sobre el electrodo.

b) $t = 45 \text{ min} = 2700 \text{ s}$.

$$m = \frac{M}{z \cdot F} \cdot Q = \frac{M}{z \cdot F} \cdot I \cdot t \rightarrow$$

$$\rightarrow M = \frac{m \cdot z \cdot F}{I \cdot t} = \frac{4,44 \text{ g} \cdot 2 \cdot 96\,500 \text{ C}}{5 \text{ A} \cdot 2700 \text{ s}} \rightarrow M = 63,5 \text{ g/mol}$$

PRESENTACIÓN

- La química orgánica se viene estudiando desde el punto de vista de la formulación desde 4.º de ESO, y en este curso se repasa en el anexo 2. A partir del tema 3 se han estudiado diferentes tipos de compuestos químicos desde el punto de vista del enlace, su energía de formación o reacción, los equilibrios químicos, su reactividad ácido-base y redox. En este tema se estudia de forma más específica la estructura (isomería, funcionalidad, geometría, enlace...) que justifica la capacidad para reaccionar (nucleofilia, electrofilia...) con diferentes especies químicas orgánicas e inorgánicas para obtener compuestos imprescindibles para nuestra vida diaria y nuestro desarrollo industrial.
- Aunque para muchos alumnos resulta muy novedosa, una vez que entienden la reactividad como una consecuencia de la estructura del compuesto y de la existencia en su composición de un tipo de función orgánica u otra (aldehído, cetona, doble enlace, halogenuro...), es relativamente fácil que aprendan a relacionar que un determinado compuesto experimenta un tipo de reacción concreta y genera unos productos específicos.
- La segunda parte del tema es también conocida como ciencia de los materiales. Prácticamente todo lo que nos rodea está de un modo u otro hecho de «plástico». Entender químicamente su estructura interna y cómo esto se refleja en las propiedades que presenta tiene para los alumnos una motivación añadida. Los polímeros se estudian por primera vez en 4.º de ESO de forma general, pero en esta ocasión es necesario indagar más en sus propiedades, su obtención y sus aplicaciones.

OBJETIVOS

- Explicar el concepto de isomería y los distintos tipos de esta.
- Razonar el tipo de reactividad de grupos orgánicos atendiendo a su naturaleza nucleófila o electrófila y a su posible efecto inductivo o resonante.
- Diferenciar tipos de reacciones orgánicas atendiendo a la relación reactivos-productos.
- Clasificar reacciones orgánicas: sustitución, adición, eliminación, redox, condensación (ad-el), hidrólisis y polimerización.
- Clasificar los polímeros según el tipo de monómero que se repite.
- Describir la formación de los polímeros artificiales más importantes (adición y condensación), sus monómeros de partida y los usos cotidianos a los que se les destina.
- Conocer el término macromolécula y aplicarlo a los polímeros naturales imprescindibles para vida.
- Diferenciar los monómeros y el enlace en las macromoléculas orgánicas: glúcidos, lípidos, proteínas y ácidos nucleicos.

CONTENIDOS

Conceptos

- Compuestos orgánicos: características generales.
- Isomería estructural: función, posición y de cadena. Estereoisomería: espacial y óptica.
- Reactividad de los compuestos orgánicos. Electrofilia y nucleofilia. Efectos inductivo y mesómero. Reacciones de sustitución, adición, eliminación, condensación, hidrólisis y oxidación-reducción.
- Estudio de los grupos orgánicos de mayor interés: alcoholes, ácidos carboxílicos y ésteres.
- Reacciones de polimerización. Tipos de polímeros. Polímeros de adición y condensación. Macromoléculas orgánicas.
- Utilización de las sustancias en el desarrollo de la sociedad actual. La industria química. El petróleo y el carbón. Problemas medioambientales.
- La síntesis de medicamentos. Historia y fases de comercialización.

Procedimientos, destrezas y habilidades

- Diferenciación entre los distintos tipos de isómeros estructurales y espaciales de un compuesto dados fórmula o nombre.
- Deducción de los tipos de ataque a un sustrato orgánico en función de su estructura y grupos funcionales.
- Predicción de los productos de una reacción orgánica conocidos los reactivos.
- Formulación y nomenclatura de los monómeros más comunes.
- Identificación del tipo de polimerización que puede sufrir un determinado monómero.
- Escritura de las reacciones de polimerización por adición o condensación de los polímeros estudiados.

Actitudes

- Apreciación del poder de la química orgánica para sintetizar enorme variedad de compuestos beneficiosos para la humanidad, sin olvidar que algunos han sido nocivos para el medio ambiente.
- Apreciación del uso industrial y doméstico de los polímeros naturales y de la búsqueda de nuevos polímeros artificiales de propiedades parecidas.
- Toma de conciencia de la necesidad del reciclaje de plásticos usados en la vida cotidiana.

EDUCACIÓN EN VALORES

1. Educación ambiental

Valorar el uso de determinados productos químicos, como los fertilizantes, en las tierras de cultivo, teniendo en cuenta sus ventajas y sus inconvenientes. Proponer el ejemplo del DDT para comenzar un debate sobre las decisiones radicales.

2. Educación vial

Resaltar la importancia de los polímeros en la actual industria del automóvil. Son moldeables, se instalan en capas y permiten una mayor absorción de la energía en el choque, evitando daños humanos. Hacer referencia también a los alcoholímetros, que a través de una reacción redox orgánica detectan la cantidad de alcohol ingerido.

3. Educación para la salud

Reflexionar sobre los efectos nocivos en la salud de la ingestión de drogas y medicamentos sin control médico, y cómo todos ellos son productos muy relacionados con la industria química orgánica.

CRITERIOS DE EVALUACIÓN

1. Clasificar los polímeros según el tipo de monómero que se repite.
2. Saber explicar el concepto de isomería.
3. Distinguir entre isomería de cadena, posición y función.
4. Comprender el concepto de estereoisomería y saber asignar diastereoisómeros Z/E.
5. Reconocer e identificar los grupos funcionales de un compuesto y establecer su naturaleza nucleófila o electrófila y su efecto inductivo o mesómero.
6. Reconocer los diferentes tipos de reacciones orgánicas en función de reactivos y productos.
7. Escribir reacciones orgánicas que puede experimentar un sustrato debido a sus grupos funcionales.
8. Escribir los productos de una reacción orgánica conociendo los reactivos.
9. Diferenciar el significado de los términos: monómero, polímero y macromolécula.
10. Identificar los dos tipos de reacciones de polimerización: adición y condensación.
11. Clasificar polímeros naturales y artificiales por el tipo de polimerización (adición o condensación).
12. Conocer los procesos de obtención de los polímeros artificiales más importantes, sus monómeros y sus aplicaciones en la vida cotidiana.
13. Identificar el enlace químico y las fuerzas intermoleculares presentes en glúcidos, lípidos, proteínas y ácidos nucleicos.

1. Escribe todos los isómeros posibles de la propanona ($\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$). (Canarias, 2007)

Como no se pone ninguna restricción, en principio valdrían todas las posibilidades que hagan que la fórmula molecular sea la misma, y no la fórmula desarrollada.

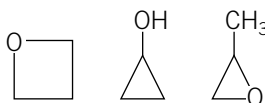
La propanona, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, tiene un isómero de función, que es el propanal, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CHO}$.

Si tenemos en cuenta otros isómeros, que se pueden considerar de cadena y función, ya que cambia la conectividad entre los átomos y también la función orgánica, tendríamos los formados por un doble enlace y la función alcohol:

- $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
- $\text{CH}_3-\text{COH}=\text{CH}_2$,
- $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CHOH}$ (cis y trans)

Como la función alcohol se puede convertir en éter, tendríamos un isómero más: $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Por último, se pueden tener en cuenta los ciclos cerrados:



2. Formula los siguientes compuestos orgánicos: 3-buten-2-ona, 1,3-butadien-2-ol y dietil éter. ¿Cuáles de ellos son isómeros entre sí? (Castilla-La Mancha, 2007)

Los compuestos son: 3-buten-2-ona ($\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1,3-butadien-2-ol ($\text{CH}_2=\text{COH}-\text{CH}=\text{CH}_2$), dietiléter ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). Los dos primeros son isómeros porque presentan la misma fórmula molecular ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$) y diferente fórmula desarrollada, en este caso con funciones orgánicas y cadenas de distinta naturaleza.

3. Dadas las fórmulas siguientes: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ y $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$.

a) Escriba todas las posibles estructuras semidesarrolladas para las moléculas monofuncionales que respondan a las fórmulas anteriores (excluir las estructuras cíclicas).

b) Nombre sistemáticamente todos los compuestos.

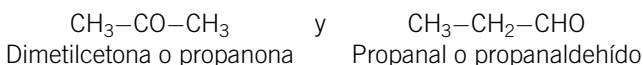
(C. Madrid, 2006)

a) Las estructuras semidesarrolladas para las moléculas monofuncionales son:

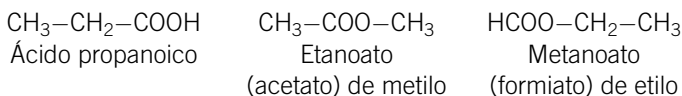
- $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$: como solo tiene un átomo de oxígeno, podría ser un alcohol, un éter, una cetona y un aldehído.

Como el número de átomos de hidrógeno se corresponde con la existencia de un enlace doble, la estructura solo puede ser un carbonilo ($-\text{CO}-$ y $-\text{CHO}$).

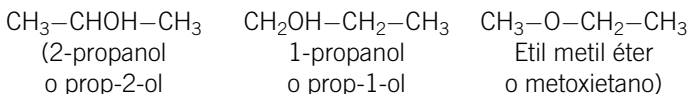
Las dos fórmulas son:



- $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$: al existir 2 átomos de oxígeno en la estructura, y por ser de un compuesto monofuncional, debe tratarse de un ácido ($-\text{COOH}$) o un éster ($-\text{COO}-$).



- $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$: en este caso solo hay un átomo de oxígeno, y el número de átomos de hidrógeno se corresponde con enlaces sencillos; por tanto, se tratará de un grupo alcohol ($-\text{OH}$) o un éter ($-\text{O}-$).



b) Respuesta en el apartado anterior.

4. Los hidrocarburos de cadena ramificada producen en los motores de combustión menos detonación que los compuestos de cadena lineal. Por eso, el 2,2-dimetilbutano tiene un octanaje mayor que el *n*-hexano (hexano lineal). Formula estos dos compuestos y señala el tipo de isomería que presentan.

(Castilla-La Mancha, 2005)

El 2,2-dimetilbutano ($\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) y el *n*-hexano ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$) presentan isomería estructural de cadena, ya que tienen la misma fórmula molecular (C_6H_{14}) y distintas ramificaciones en la cadena carbonada.

5. Dado un compuesto de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$.

a) Nómbralo e indique el tipo de hibridación que puede asignarse a cada átomo de carbono.

b) Formule y nombre tres isómeros de posición del compuesto anterior.

(Castilla y León, 2006)

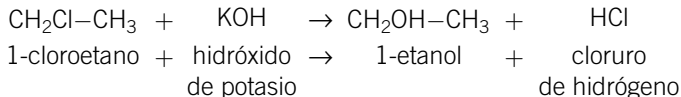
- a) El compuesto se llama 1,3-pentadieno (penta-1,3-dieno), empezando a numerar por la izquierda. En química orgánica, la hibridación de los átomos de carbono con un enlace doble es sp^2 (C1, C2, C3, C4), y la de los átomos de carbono que solo tienen enlaces sencillos es sp^3 (C5).

- b) Los isómeros de posición son aquellos en los que cambia la posición de los dobles enlaces o funciones orgánicas en la molécula. En este caso solo hay enlaces dobles. Hay dos enlaces dobles que se pueden combinar de la siguiente manera:
- $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 1,2-pentadieno (penta-1,2-dieno).
 - $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, 1,4-pentadieno (penta-1,4-dieno).
 - $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$, 2,3-pentadieno (penta-2,3-dieno).

6. **Escriba un ejemplo representativo para cada una de las siguientes reacciones orgánicas, considerando únicamente compuestos reactivos con 2 átomos de carbono. Formule y nombre los reactivos implicados.**
- Reacción de sustitución en derivados halogenados por grupos hidroxilo.**
 - Reacción de esterificación.**
 - Reacción de eliminación (alcoholes con H_2SO_4 concentrado).**
 - Reacción de oxidación de alcoholes.**

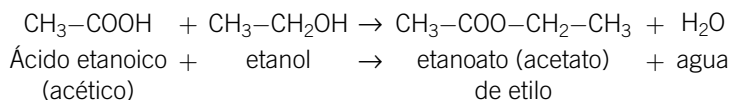
(C. Madrid, 2008)

- a) Reacción de sustitución en el 1-cloropropano, al tratarlo con KOH en agua:



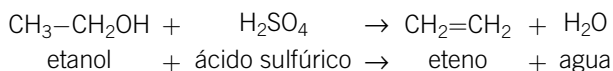
Se sustituye el cloro del alcano inicial por un grupo hidroxilo, generando un alcohol.

- b) Reacción de esterificación por reacción de ácido etanoico (acético) con etanol:



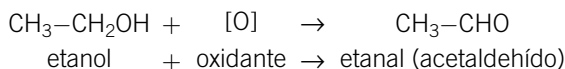
Se produce una condensación (adición + eliminación) del grupo ácido y el grupo alcohol, generando un éster orgánico.

- c) Reacción de eliminación de etanol con ácido sulfúrico concentrado como catalizador:



Se elimina el grupo hidroxilo con uno de los hidrógenos del átomo de carbono adyacente.

- d) Reacción de oxidación de etanol:

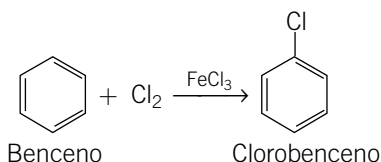


Al reaccionar los alcoholes terminales (no hay más opción si queremos compuestos de 2 átomos de carbono) con un reactivo oxidante, si la oxidación es moderada llevaría a un grupo carbonilo, un aldehído en este caso, al ser terminal. Si siguiera la oxidación o se oxidara directamente con un oxidante muy fuerte, la reacción acabaría en un ácido carboxílico.

7. **Escribir y nombrar el compuesto orgánico que se forma al tratar benceno con cloro en presencia de FeCl_3 . ¿Por qué a este tipo de reacción orgánica se le denomina de «sustitución»? ¿Qué papel tiene el FeCl_3 en la reacción?**

(P. Asturias, 2006)

La reacción es una sustitución electrófila aromática, donde se sustituye un hidrógeno del anillo bencénico por un cloro. El FeCl_3 es el catalizador que permite convertir el Cl_2 en un reactivo electrófilo, capaz de atacar con éxito al anillo aromático.



8. **Señale razonadamente entre los siguientes compuestos aquel que, por oxidación, da una cetona:**

$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—HC=O}$, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOCH}_3$, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—CH}_3$.

(C. Valenciana, 2007)

Para que un sustrato dé una cetona tras una reacción de oxidación, debe ser un alcohol secundario. Un alcohol primario (terminal) daría un aldehído, y un fenol no se oxida para dar una cetona. Por otra parte, la oxidación del aldehído proporcionaría un ácido carboxílico, y un éster solo se podría oxidar a CO_2 mediante una combustión.

Por todo lo anterior, el único compuesto que cumple los requisitos es el 2-butanol ($\text{CH}_3\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—CH}_3$).

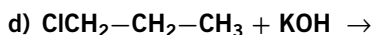
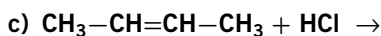
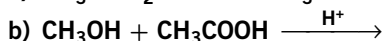
9. **Clasifica las siguientes reacciones orgánicas, justificando la respuesta:**

- a) $\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$
 b) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{Br} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH} + \text{NaBr}$
 c) $\text{CH}_3\text{—CHOH—CH}_2\text{—CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

(Canarias, 2006)

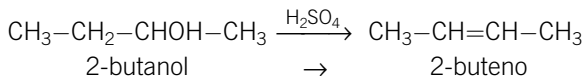
- a) En el sustrato hay un doble enlace carbono-carbono que desaparece en el producto. Esto quiere decir que se ha producido una adición de hidrógeno molecular al doble enlace. Cada uno de los hidrógenos se ha unido a los carbonos que forman el doble enlace, proporcionando un alcano.
- b) Como el sustrato es un haloalcano, y el producto, un alcohol terminal, vemos que se ha producido una sustitución nucleófila del bromo por el grupo hidroxilo.
- c) El sustrato es un alcohol, y el producto, un alqueno. Se ha producido una eliminación de una molécula de agua en un alcohol. Se ha eliminado el grupo hidroxilo con un átomo de hidrógeno unido a uno de los dos carbonos adyacentes. Esto generaría dos productos diferentes: el 1-buteno y el 2-buteno. Como el 2-buteno es el alqueno más sustituido, según la regla de Saytzeff será el producto principal, y por eso es el que está escrito en la reacción.

10. Para cada una de las siguientes reacciones, formule y nombre los productos mayoritarios que se pueden formar y nombre los reactivos orgánicos.

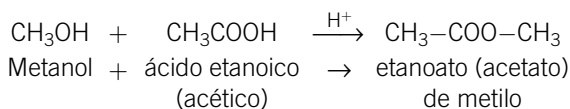


(C. Madrid, 2006)

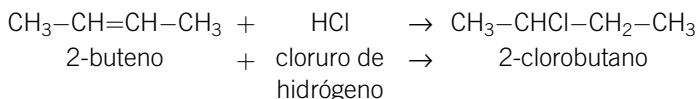
- a) Como el sustrato es un alcohol que se trata con ácido sulfúrico, se producirá una reacción de eliminación de alcoholes, generando un doble enlace C=C. Como se elimina el grupo hidroxilo con un hidrógeno adyacente y hay dos opciones, habrá dos posibles productos: el 1-buteno y el 2-buteno. Como es mayoritario el alqueno más sustituido, en este caso el producto principal será el 2-buteno.



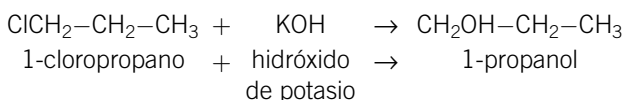
- b) Se trata de la reacción entre un ácido y un alcohol, una condensación (adición + eliminación) que genera un éster orgánico.



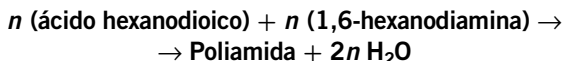
- c) El sustrato es un alqueno al que se adiciona cloruro de hidrógeno. Se une un cloro a un átomo de carbono de los que forman el doble enlace, y el hidrógeno, al otro. Como el sustrato es simétrico, la adición no tiene más de un producto posible: el 2-clorobutano.



- d) El sustrato es un haloalcano que se trata con una base fuerte, produciéndose una reacción de sustitución del cloro por el hidroxilo y formándose un alcohol. (No olvidar tampoco la posibilidad de la eliminación de HCl, que generaría un alqueno; algún alumno podría pensar en ella, y sin saber más condiciones de reacción podría ser perfectamente posible.)



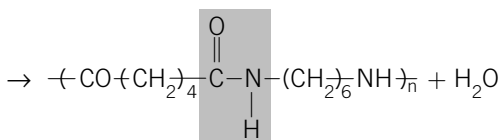
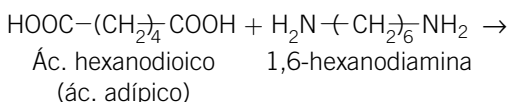
- 11. Las poliamidas, también llamadas nailones, poseen una gran variedad de estructuras. Una de ellas, el nailon 6,6, se obtiene a partir del ácido hexanodioico y de la 1,6-hexanodiamina siguiendo el esquema que se indica a continuación:**



- a) Formule los compuestos que aparecen en la reacción.
b) ¿Qué tipo de reacción química se da en este proceso?
c) ¿Qué otro tipo de reacción de obtención de polímeros sintéticos conoce? Ponga un ejemplo de uno de estos polímeros y mencione alguna aplicación del mismo.

(C. Madrid, 2001)

- a) La reacción con los compuestos formulados y la condensación entre el grupo ácido y el amino resaltada es:



Poliamida (nailon 6,6)

- b) La reacción es una condensación entre los dos grupos $-\text{COOH}$ del ácido hexanodioico y los dos grupos $-\text{NH}_2$ de la 1,6-hexanodiamina. La reacción se lleva a cabo por los dos extremos de la cadena, dando lugar a un polímero de condensación, el nailon 6,6. Los números se corresponden con el número de átomos de carbono que tienen el ácido dicarboxílico y la diamina.
- c) Además de la reacción de polimerización por condensación, también es muy usual la reacción de polimerización por adición. Un ejemplo de esta sería la polimerización del eteno (etileno) para dar polietileno (ver el libro, página 335).

12. Comente la fórmula y propiedades del polímero de condensación basado en el grupo éster que desee.

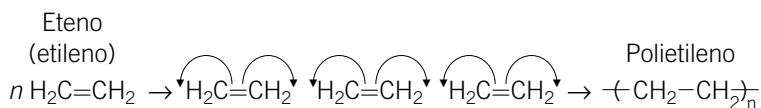
(C. F. Navarra, 2008)

Se puede comentar cualquier polímero de condensación que genere un grupo éster, como puede ser el polietilentereftalato (PET). Tanto las propiedades como la formación y la fórmula se encuentran en el libro (página 341).

13. Indique la estructura de los siguientes polímeros: polietileno y algún tipo de nailon. Proponga además las reacciones de formación de ambos.

(C. F. Navarra, 2006)

El polietileno es un polímero formado por la reacción de adición de n moléculas de eteno (etileno). Además de la reacción indicada abajo se puede consultar más información sobre él en la página 335 del libro.



Los nailones son compuestos formados por reacción entre ácidos dicarboxílicos y diaminas. Para poner un ejemplo distinto al habitual se puede mencionar el kévlar, cuya formulación completa y estructura orgánica están recogidas en el libro, en la página 340.

14. El 2-propanol y el etilmetiléter son compuestos isómeros con propiedades muy diferentes. Formula esas sustancias y explica, basándote en el enlace, la razón por la que el alcohol presenta mayor punto de ebullición que el éter.

(Castilla-La Mancha, 2005)

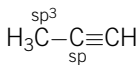
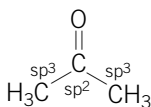
El 2-propanol ($\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_3$) y el etil metil éter ($\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) tienen de fórmula molecular $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, y por eso son isómeros de función con propiedades físico-químicas distintas.

El 2-propanol, al ser un compuesto orgánico que incluye en su estructura un grupo —OH , puede formar enlace intermolecular de hidrógeno con las moléculas vecinas, mientras que el éter, no. Este hecho produce un aumento en el punto de ebullición del alcohol, ya que para cambiar de estado se necesita romper el enlace de hidrógeno, que es más fuerte que el intermolecular por fuerzas de Van der Waals existente entre las moléculas de etil metil éter.

15. Indica la hibridación que cabe esperar de cada uno de los átomos de carbono que participan en los siguientes compuestos: propanona ($\text{H}_3\text{C—CO—CH}_3$), propino ($\text{H}_3\text{C—C}\equiv\text{CH}$).

(Canarias, 2007)

El átomo de carbono presenta hibridación sp^3 cuando forma cuatro enlaces sencillos, sp^2 cuando forma un enlace doble y sp cuando forma uno triple (ver tema 3, página 101). Según este razonamiento, la molécula de propanona tiene 2 átomos de carbono con hibridación sp^3 (C1 y C3) y un carbono con hibridación sp^2 , ya que forma enlace doble con el oxígeno en el grupo funcional cetona (—CO). Por su parte, la molécula de propino presentaría un carbono con hibridación sp^3 (C3) y 2 átomos de carbono con hibridación sp (C1 y C2) para poder formar un enlace triple carbono-carbono.



- Hibridación sp^3 : enlace sencillo
- Hibridación sp^2 : enlace doble
- Hibridación sp : enlace triple

16. La fórmula molecular $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ¿a qué sustancia/s de las propuestas a continuación corresponde? Justifique la respuesta escribiendo en cada caso su fórmula molecular y desarrollada.

- a) Ácido butanoico. c) 1,4-butanodiol.
b) Butanodial. d) Ácido 2-metilpropanoico.

(C. Madrid, 2003)

Lo mejor es formular cada uno de los compuestos propuestos en el ejercicio y comprobar que la fórmula molecular coincide con la del enunciado:

- a) Ácido butanoico: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$. Fórmula molecular: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Vemos que este compuesto sí cumple la condición, ya que presenta cuatro átomos de carbono y un grupo ácido que consume los dos átomos de oxígeno.
- b) Butanodial: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CHO}$. Fórmula molecular: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, que no se corresponde con la del enunciado. Al presentar un grupo aldehído con un solo átomo de carbono, no cumple la condición.

- c) 1,4-butanodiol: $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$. Fórmula molecular: $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$. El número de átomos de hidrógeno es mayor, ya que los dos grupos alcohol forman enlaces sencillos con el carbono.
- d) Ácido 2-metilpropanoico: $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$. Fórmula molecular: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Sí cumple la condición. Es un isómero de cadena del compuesto a), que presenta un grupo ácido y una ramificación.

Las sustancias a las que corresponde la fórmula molecular son la a) y la d).

17. Para los siguientes compuestos:

1) CH_3CH_3 2) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

- a) Indique cuál o cuáles son hidrocarburos.
 b) Razone cuál será más soluble en agua.
 c) Explique cuál sería el compuesto con mayor punto de ebullición.

(Andalucía, 2007)

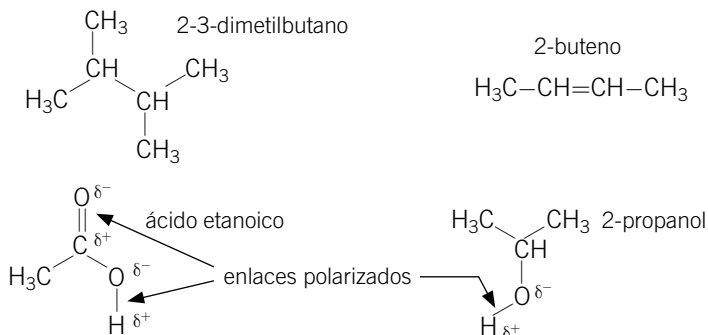
- a) Son hidrocarburos aquellos compuestos orgánicos que solo contienen átomos de carbono y de hidrógeno. En este caso, lo serán los dos primeros compuestos CH_3CH_3 (etano) y $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (eteno), ya que el tercer compuesto, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (etanol), tiene un grupo funcional alcohol.
- b) De los tres, el más soluble en agua será el etanol, ya que es el único capaz de formar enlace intermolecular de hidrógeno con las moléculas de agua, lo que favorece su solubilidad. Los hidrocarburos no son solubles en agua y sí en disolventes apolares.
- c) El compuesto con mayor punto de ebullición sería también el alcohol, ya que al presentar un grupo $-\text{OH}$ puede formar enlace de hidrógeno intermolecular con moléculas vecinas, lo que aumenta la interacción entre ellas y hace más difícil que se rompa la misma para que la sustancia pase a estado gaseoso. De hecho, el etano y el eteno (etileno) son gases, y el etanol es un líquido.

18. Escriba las fórmulas semidesarrolladas de los siguientes compuestos: 2,3-dimetilbutano; 2-propanol; ácido etanoico; 2-buteno, y además:

- a) En cada una de ellas indique razonadamente si existe algún enlace polar y en qué sentido se produce el desplazamiento del par electrónico.
 b) Escribir algún isómero de todas las moléculas menos del ácido etanoico, indicando de qué tipo es.

(Cantabria, 2007)

- a) Aparecen enlaces polares en el 2-propanol (O—H) y en el ácido etanoico (O—H y C=O) debido a la gran diferencia de electronegatividad existente entre los dos átomos. Las fórmulas semidesarrolladas con el desplazamiento del par electrónico en las dos polares se indican a continuación:



- b) Isómeros de las moléculas anteriores:

- 2,3-dimetilbutano: C_6H_{14} . Un isómero de cadena podría ser el *n*-hexano, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$.
- 2-buteno: C_4H_8 . Un isómero de posición podría ser el 1-buteno, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.
- 2-propanol: $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$. Un isómero de función podría ser el etil metil éter, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$.

19. Contesta a las siguientes preguntas:

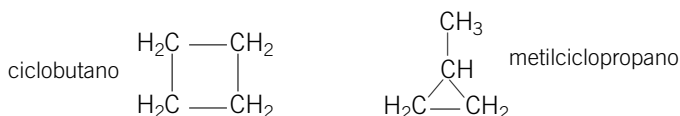
- Escribir todos los isómeros posibles del compuesto de fórmula molecular C_4H_8 .
- Indicar si el compuesto 2-clorobutano presenta isomería óptica o geométrica.
- Indicar qué tipo de isomería presenta el 2,3-dibromo-2-buteno (2,3-dibromobut-2-eno).

(Canarias, 2008)

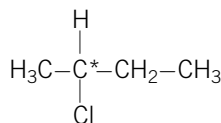
- a) Al no poner ninguna restricción, el compuesto de fórmula molecular C_4H_8 puede corresponder a un alqueno con un único enlace doble y sus isómeros de cadena y posición:

- 1-buteno: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.
- 2-buteno: $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ (cis y trans).
- 2-metil-1-propeno: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$.

No hay que olvidar los compuestos cíclicos:

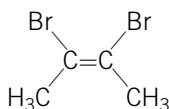


- b) El compuesto 2-clorobutano: $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, tiene un carbono quiral (C2), es decir, con cuatro grupos orgánicos distintos unidos a él, con lo que podría presentar isomería óptica (R/S).

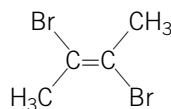


2-clorobutano

- c) El compuesto 2,3-dibromo-2-buteno, $\text{CH}_3-\text{CBr}=\text{CBr}-\text{CH}_3$, presenta un doble enlace con dos grupos orgánicos distintos unidos a cada carbono del mismo, con lo que puede presentar isomería geométrica (cis/trans). Si los dos átomos de bromo se colocan del mismo lado del plano del doble enlace, el compuesto es cis, y si se colocan en lados opuestos del plano del doble enlace, es trans.



cis-2,3-dibromo-2-buteno



trans-2,3-dibromo-2-buteno

20. Formule y nombre un isómero de función del 1-butanol y otro de la 2-pentanona.

(Galicia, 2005)

Los isómeros de función son aquellos que tienen la misma fórmula molecular y distinto grupo funcional en la estructura orgánica.

- 1-butanol: $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$. Un isómero de función podría ser el dietil éter: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.
- 2-pentanona: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$. Un isómero de función es el pentanal: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$.

21. Señale el tipo de isomería existente entre los compuestos de cada uno de los apartados siguientes:

- a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ y $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$
 b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ y CH_3OCH_3
 c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ y $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$

(Andalucía, 2006)

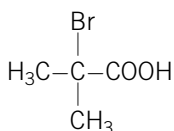
- a) El 1-propanol y el 2-propanol presentan isomería de posición, ya que tienen la misma fórmula molecular y función orgánica y se diferencian en la posición del grupo alcohol en la cadena carbonada.

- b) El etanol y el dimetil éter presentan isomería de función, ya que con la misma fórmula molecular, uno tiene un grupo alcohol, y el otro, un grupo éter.
- c) El butanol y el 2-metilbutanal presentan isomería de cadena, ya que tienen la misma fórmula molecular y función orgánica (grupo aldehído $-\text{CHO}$), pero la conectividad de sus átomos de carbono es distinta, ya que uno de ellos tiene una ramificación.

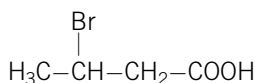
22. Escribe la fórmula química del ácido 2-bromo-2-metilpropanoico. Formula y nombra un isómero de este compuesto.

(Castilla-La Mancha, 2007)

La fórmula química de este compuesto y la de un posible isómero, en este caso de cadena, es:



ácido 2-bromo-2-metilpropanoico



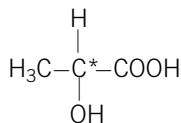
ácido 2-bromobutanoico

Hay que hacer notar a los alumnos que el compuesto que se da en el enunciado tiene un carbono quiral, y que, por tanto, podría darse también la isomería óptica (R/S).

23. Justificar por qué la molécula $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{COOH}$ presenta isomería óptica.

(P. Asturias, 2007)

Porque el carbono 2 tiene unidos a él cuatro grupos orgánicos distintos, por lo que es asimétrico y presentaría isomería óptica (R/S).



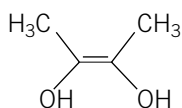
ácido 2-hidroxipropoico

24. Conteste a las siguientes preguntas:

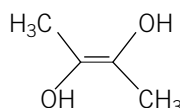
- ¿Qué se entiende por compuestos isómeros?
- ¿Cuándo se dice que dos compuestos son entre sí isómeros ópticos?
- ¿Cuándo dos compuestos se dice que son isómeros geométricos o cis/trans?
- Escriba un par de isómeros de cada uno de los tipos anteriores.

(Cantabria, 2007)

- a) Aquellos que tienen la misma fórmula molecular y distinta fórmula desarrollada; o en el caso de los isómeros espaciales, aunque su fórmula desarrollada es la misma, sus grupos presentan distinta orientación en el espacio (ver el libro, página 315).
- b) Cuando son imágenes especulares uno de otro. Para ello es necesario que presenten al menos un carbono quiral o asimétrico (ver el libro, página 317).
- c) Cuando la disposición espacial por encima y debajo del plano de enlace entre dos átomos de carbono unidos y sin posibilidad de giro libre (dobles enlaces y compuestos cíclicos) es diferente (ver el libro, página 317).
- d) Se entiende que habría que escribir dos isómeros ópticos y dos isómeros geométricos:
- Dos isómeros geométricos cis-trans (Z/E) serían el cis y el trans 2,3-butanodiol:

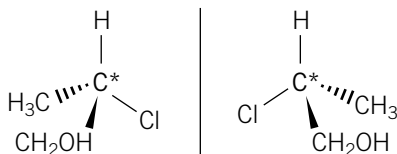


cis-2,3-butanodiol
(Z-2,3-butanodiol)



trans-2,3-butanodiol
(E-2,3-butanodiol)

- Dos isómeros ópticos (R/S) serían las dos imágenes especulares del 2-cloro-1-propanol, cuyo carbono 2 es quiral:



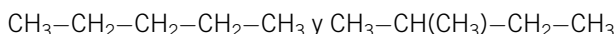
2-cloro-1-propanol

25. Escriba:

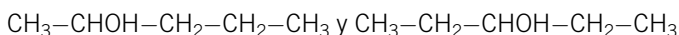
- a) Dos hidrocarburos saturados que sean isómeros de cadena entre sí.
- b) Dos alcoholes que sean entre sí isómeros de posición.
- c) Un aldehído que muestre isomería óptica.

(Andalucía, 2007)

- a) Los isómeros de cadena presentan diferente conectividad entre sus átomos de carbono. Podrían ser el pentano y el 2-metilbutano, que tiene una ramificación:

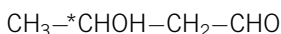


- b) Los isómeros de posición tienen la misma función orgánica, pero cambia la posición del grupo (—OH en este caso) en la cadena. Podrían ser el 2-pentanol y el 3-pentanol:



- c) Tiene que ser un aldehído que presente en su estructura un átomo de carbono quiral (unido a cuatro grupos orgánicos distintos).

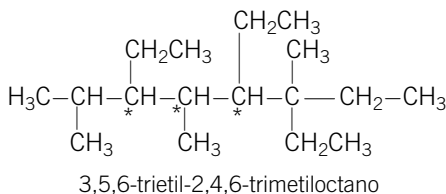
Por ejemplo, podría ser el 3-hidroxi-butanal:



- 26. Escriba la fórmula molecular y la fórmula semidesarrollada del 3,5,6-trietil-2,4,6-trimetiloctano. ¿A qué familia de compuestos pertenece? ¿Puede presentar isomería óptica?**

(La Rioja, 2007)

El compuesto mencionado en el enunciado no tiene enlaces múltiples ni presenta grupos funcionales, por lo que pertenece a la familia de los hidrocarburos con ramificaciones laterales. Puede presentar isomería óptica porque los carbonos 3, 4 y 5 son quirales.



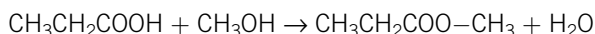
- 27. Dadas las fórmulas siguientes: CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ y CH_3CONH_2 .**

- Diga cuál es el nombre del grupo funcional presente en cada una de las moléculas y nombre todos los compuestos.
- Escriba la reacción que tiene lugar entre CH_3OH y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$.
- ¿Qué sustancias orgánicas (estén o no entre las cuatro anteriores) pueden reaccionar para producir CH_3COOH ? Indique el tipo de reacción que tiene lugar.

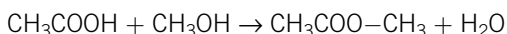
(C. Madrid, 2007)

- El nombre y el grupo funcional de los compuestos del enunciado es:
 - CH_3OH : metanol; grupo funcional: alcohol ($-\text{OH}$).
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$: ácido propanoico; grupo funcional: ácido carboxílico ($-\text{COOH}$).
 - $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$: etanoato (acetato) de metilo; grupo funcional: éster ($-\text{COO}-$).
 - CH_3CONH_2 : etanamida (acetamida); grupo funcional: amida ($-\text{CONH}-$).

- b) Entre el metanol y el ácido propanoico tiene lugar una reacción de condensación entre un ácido y un alcohol para formar un éster, con pérdida de una molécula de agua:



- c) Se trata de un éster (etanoato de metilo), y la forma más fácil de obtenerlo es mediante una reacción de condensación para formar ésteres (esterificación) entre el ácido etanoico (acético) y el metanol.



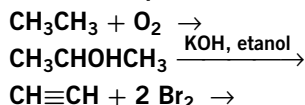
28. Indica y explica razonadamente si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- a) En el etino (C_2H_2), los átomos de carbono están unidos entre sí mediante un enlace σ y dos enlaces π .
- b) Cuando un grupo hidroxilo (OH^-) está unido a un carbono saturado, el compuesto resultante es un éster.
- c) El dimetiléter ($\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$) y el etanol ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$) son isómeros de función.
- d) La siguiente reacción orgánica: ($\text{R}-\text{CH}_2-\text{Br} + \text{NaOH} \rightarrow \text{R}-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{NaBr}$), es una reacción de eliminación.

(Canarias, 2005)

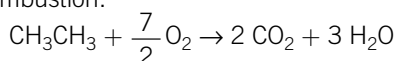
- a) Esta afirmación es verdadera, ya que el etino ($\text{CH}\equiv\text{CH}$) tiene entre los dos átomos de carbono un enlace triple. Ambos carbonos presentan una hibridación sp en la que los lóbulos frontales forman un enlace sigma con un átomo de carbono y un átomo de hidrógeno respectivamente, y los orbitales p_x y p_y , que no sufren hibridación, interaccionan por encima y debajo del plano de enlace mediante enlace π .
- b) Esta afirmación es falsa. Se entiende por carbono saturado el que no forma dobles o triples enlaces (insaturaciones), de manera que si un grupo hidroxilo se une a un carbono saturado (hibridación sp^3), se formará un alcohol.
- c) Esta afirmación es verdadera. Ambos compuestos presentan la misma fórmula molecular y distinta fórmula desarrollada, ya que en el primero existe en la estructura un grupo éter ($-\text{O}-$), y en el segundo, un alcohol ($-\text{OH}$).
- d) Esta afirmación es falsa. Se trata de una reacción de sustitución de un halógeno ($-\text{Br}$) por un grupo hidroxilo ($-\text{OH}$) en un átomo de carbono terminal.

29. Complete las siguientes reacciones químicas:

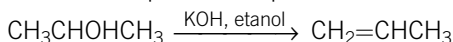


(Andalucía, 2007)

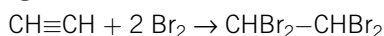
- Reacción de oxidación completa de un alcano para dar CO_2 y H_2O , es decir, una combustión:



- Reacción de eliminación de alcoholes en presencia de una base fuerte en medio alcohólico para dar alquenos:



- Reacción de adición de 2 mol de bromo al etino para formar el alcano tetrahalogenado:



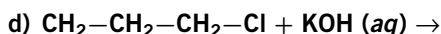
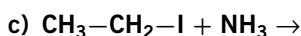
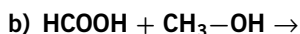
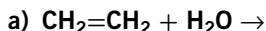
30. Indique si cada una de las siguientes afirmaciones es verdadera o falsa y justifique las respuestas formulando la reacción a que se alude:

- El doble enlace de un alqueno puede incorporar hidrógeno y convertirse en un alcano.
- La reducción de un grupo funcional aldehído conduce a un grupo ácido.
- Las aminas son compuestos básicos.
- La deshidratación del etanol, por el ácido sulfúrico, produce etino.

(C. Madrid, 2004)

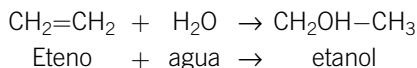
- Esta afirmación es verdadera. Los alquenos pueden sufrir reacción de adición, en la que incorporan diferentes grupos químicos, desapareciendo el doble enlace y convirtiéndose en un enlace sencillo, es decir, pasando a ser alcanos.
- Esta afirmación es falsa. La oxidación de un aldehído sí conduce a un ácido; ya que aumenta el estado de oxidación del átomo de carbono; pero no la reducción, que conduciría a un alcohol primario.
- Esta afirmación es verdadera, ya que cuando las aminas están en disolución acuosa aceptan un protón del agua, comportándose como bases de Brønsted-Lowry y formando cationes amonio. También se pueden comportar como bases de Lewis, ya que el nitrógeno de la amina tiene un par de electrones libre que puede ceder para formar un enlace covalente coordinado.
- Esta afirmación es falsa. Cuando se produce la reacción de deshidratación de un alcohol se forman alquenos y no alquinos, ya que se elimina una molécula de agua entre dos carbonos adyacentes, formándose un doble enlace.

31. Complete las siguientes reacciones orgánicas indicando el nombre de todos los compuestos que en ellas aparecen:

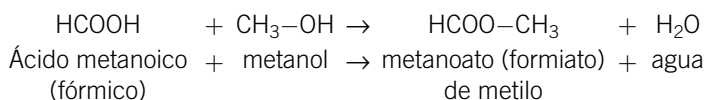


(C. Valenciana, 2006)

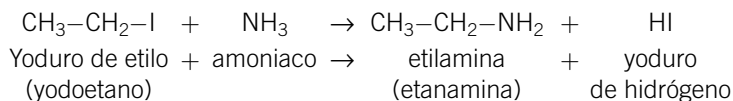
- a) Reacción de adición de agua a los dobles enlaces de los alquenos, formando alcoholes:



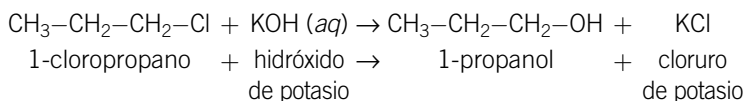
- b) Reacción de condensación entre un grupo ácido y un alcohol para formar un éster orgánico:



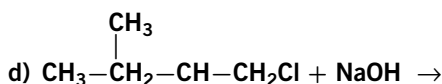
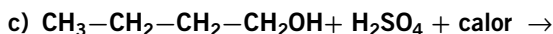
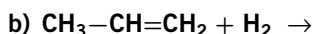
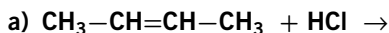
- c) Reacción de sustitución de un grupo amino por un halógeno para formar aminas:



- d) Reacción de sustitución de un grupo hidroxilo por un halógeno para formar alcoholes:

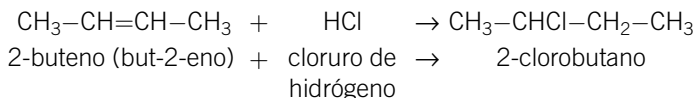


32. Para cada una de las reacciones químicas que se escriben a continuación, formule los productos y nombre reactivos y productos e indique de qué tipo de reacción se trata.

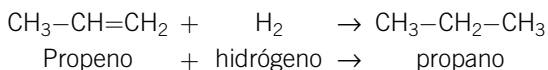


(C. Madrid, 2005)

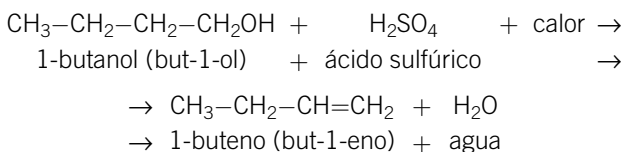
- a) Reacción de adición al doble enlace. Como el sustrato es simétrico, se forma un único producto de adición:



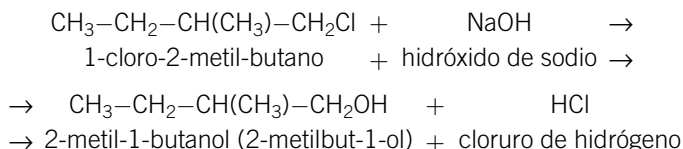
- b) Reacción de adición de hidrógeno al doble enlace para formar alcanos. Se trata también de una reacción de reducción de alquenos:



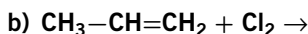
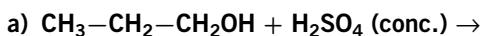
- c) Reacción eliminación de alcoholes en presencia de ácido sulfúrico. Se elimina una molécula de agua entre dos átomos de carbono adyacentes y se forma un doble enlace (deshidratación de alcoholes en medio ácido). Como el alcohol es terminal, el producto de eliminación es único:



- d) Reacción de sustitución de un grupo halógeno por un hidroxilo:



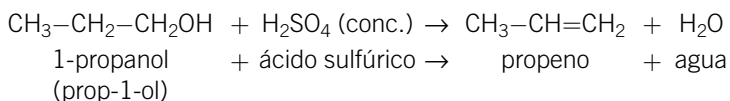
33. ¿Qué se entiende en química orgánica por reacción de eliminación? Completa las siguientes reacciones y nombra los compuestos orgánicos que se obtienen:



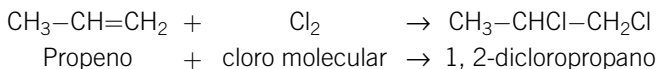
(Extremadura, 2005)

Una reacción de eliminación es aquella en la que se elimina una molécula sencilla entre dos átomos de carbono adyacentes, formándose un doble enlace carbono-carbono (ver el libro, página 323).

- a) Reacción de eliminación de alcoholes en presencia de ácido sulfúrico (deshidratación) para producir alquenos:



- b) Reacción de adición de cloro al doble enlace para obtener un alcano dihalogenado:

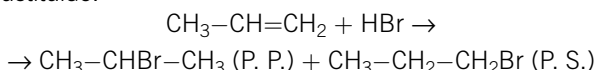


34. Utilizando un alqueno como reactivo, escriba:

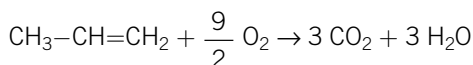
- a) La reacción de adición de HBr.
 b) La reacción de combustión ajustada.
 c) La reacción que produzca el correspondiente alcano.

(Andalucía, 2006)

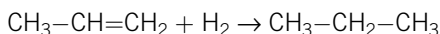
- a) Reacción de adición de HBr al doble enlace para obtener un derivado halogenado. La adición es Markovnikov, y el producto principal es aquel donde el halógeno se encuentra en el carbono más sustituido:



- b) Reacción de combustión completa del propeno:



- c) Reacción de adición de H_2 al doble enlace para convertirlo en alcano (reducción):

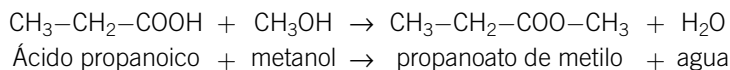


35. Complete las siguientes reacciones químicas, indique en cada caso de qué tipo de reacción se trata y nombre todos los reactivos que intervienen y los productos orgánicos resultantes.

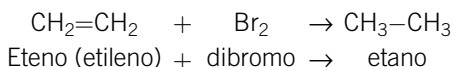
- a) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow$ c) $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 b) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow$ d) $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Br} + \text{KOH} \rightarrow$

(C. Madrid, 2008)

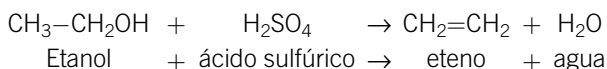
- a) Reacción de condensación entre un ácido y un alcohol para dar ésteres orgánicos (esterificación):



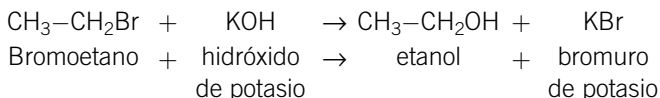
- b) Reacción de adición de bromo molecular al doble enlace:



- c) Reacción de eliminación de alcoholes en presencia de ácido sulfúrico (deshidratación):



d) Reacción de sustitución de un grupo halógeno por un grupo hidroxilo:



36. Escribe completas, nombrando los productos, las siguientes reacciones:

a) 1-buteno + HBr $\Rightarrow$

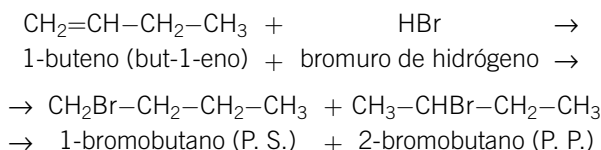
b) Ácido propanoico + etanol $\Rightarrow$

c) Oxidación suave de 2-propanol $\Rightarrow$

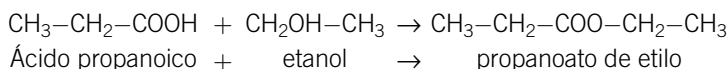
d) Deshidratación de 1-butanol $\Rightarrow$

(País Vasco, 2006)

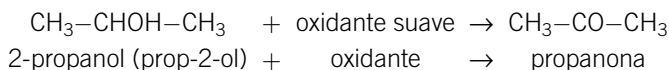
a) Reacción de adición al doble enlace. Como el sustrato es asimétrico, habrá dos posibles productos. El principal es aquel en el que el bromo se adiciona al carbono más sustituido (adición Markovnikov):



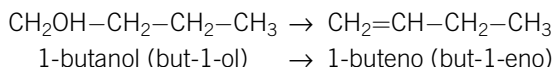
b) Reacción de condensación entre un ácido y un alcohol para formar un éster. Ácido propanoico + etanol:



c) Oxidación de alcoholes a compuestos carbonílicos, al ser suave. Como el alcohol es secundario, la oxidación conduce a una cetona. Oxidación suave de 2-propanol:



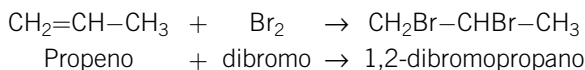
d) Eliminación de una molécula de agua entre un grupo hidroxilo unido a un carbono y un hidrógeno de un carbono adyacente, en presencia de un medio ácido:



37. Escribir y nombrar el compuesto que se forma al añadir Br₂ (disuelto en CCl₄) al propeno en ausencia de luz. Explicar brevemente por qué a este tipo de reacción orgánica se le denomina de «adición».

(P. Asturias, 2007)

Se trata de una reacción de adición de bromo a un alqueno. Se denomina «adición» porque el reactivo se une directamente a los dos átomos de carbono que formaban el doble enlace. En este caso, al tratarse de la adición de Br_2 , cada bromo se une a uno de los carbonos del doble enlace y hay un único producto.



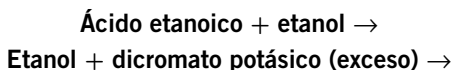
38. Indica y explica razonadamente si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- a) El 1-propanol ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$) es un isómero de la propanona ($\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$).
- b) Los alquinos son compuestos orgánicos que se caracterizan por contener algún enlace doble $\text{C}=\text{C}$.
- c) Una reacción del tipo $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ es una reacción de eliminación.
- d) En el metano (CH_4) el átomo de carbono utiliza cuatro orbitales híbridos sp^3 para unirse a los átomos de hidrógeno.

(Canarias, 2006)

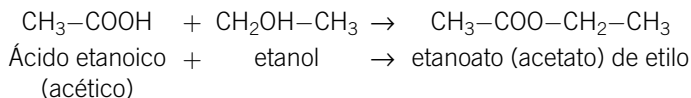
- a) Esta afirmación es falsa, ya que no se cumple el primer requisito, que es que su fórmula molecular sea la misma. La propanona es $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, mientras que el 1-propanol es $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$.
- b) Esta afirmación es falsa, ya que los alquinos son compuestos orgánicos en los que existe al menos un doble enlace carbono-carbono.
- c) Esta afirmación es verdadera. Se trata de la deshidratación de alcoholes, en la que se elimina una molécula de agua entre el grupo hidroxilo unido a un átomo de carbono y el hidrógeno de un átomo de carbono adyacente.
- d) Esta afirmación es verdadera, ya que el carbono necesita en este caso formar cuatro enlaces sencillos con cuatro átomos de hidrógeno. Con una hibridación sp^3 hay disponibles cuatro lóbulos en las cuatro direcciones de un tetraedro para formar los enlaces necesarios.

39. Para cada una de las reacciones que se escriben a continuación, formular el nombre de los reactivos y productos que se forman, indicando el tipo de reacción que tiene lugar:

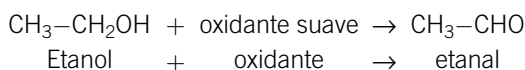


(P. Asturias, 2007)

- Reacción de condensación entre un ácido y un alcohol para formar ésteres orgánicos (esterificación):



- Reacción de oxidación de etanol con exceso de dicromato potásico. Como el dicromato es un oxidante moderado, suponemos que la oxidación se queda en el compuesto carbonílico y no continúa a ácido. Como se trata de un alcohol primario, el producto final es un aldehído.



40.

Para el siguiente compuesto: $\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=CH—CH}_3$.

- Indique su nombre sistemático.
- Escriba su reacción con yoduro de hidrógeno e indique el nombre del producto mayoritario.
- Formule y nombre los isómeros de posición del compuesto del enunciado.

(C. Madrid, 2008)

- El nombre del hidrocarburo insaturado y ramificado es:
2-metil-2-buteno (2-metilbut-2-eno).
- La reacción de un alqueno con yoduro de hidrógeno es de adición al doble enlace. Como el sustrato es asimétrico, se forman dos productos de los que el mayoritario es aquel en el que el yodo se adiciona al carbono más sustituido (adición Markovnikov).
$$\text{CH}_3\text{—C(CH}_3\text{)=CH—CH}_3 + \text{HI} \rightarrow \text{CH}_3\text{—CBr(CH}_3\text{)—CH}_2\text{—CH}_3 \text{ (P. P.)} + \text{CH}_3\text{—CH(CH}_3\text{)—CHBr—CH}_3 \text{ (P. S.)}$$

El producto mayoritario (P. P.) es el 2-bromo-2-metilbutano.
- Para que sean isómeros de posición, sin cambiar la conectividad en la cadena, debe cambiar la posición del doble enlace de todas las formas posibles:
 - $\text{CH}_2\text{=C(CH}_3\text{)—CH}_2\text{—CH}_3$: 2-metil-1-buteno (2-metilbut-1-eno).
 - $\text{CH}_3\text{—C(CH}_3\text{)—CH=CH}_2$: 3-metil-1-buteno (3-metilbut-1-eno).

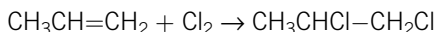
41.

Indique los productos que se obtienen en cada una de las siguientes reacciones:

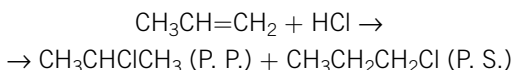
- $\text{CH}_3\text{CH=CH}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow$
- $\text{CH}_3\text{CH=CH}_2 + \text{HCl} \rightarrow$
- $\text{CH}_3\text{CH=CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow$

(Andalucía, 2007)

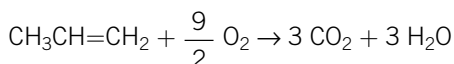
- a) Reacción de adición de cloro al doble enlace del propeno, obteniendo 1,2-dicloropropeno:



- b) Reacción de adición de cloruro de hidrógeno al doble enlace del propeno. Como el sustrato es asimétrico, la adición es Markovnikov y el cloro se adiciona al carbono más sustituido preferentemente. El producto principal es el 2-cloropropeno, y el secundario es el 1-cloropropeno:



- c) Reacción de oxidación (combustión completa) de compuestos orgánicos para dar CO_2 y H_2O :



42. Deduzca los productos más probables en las reacciones químicas siguientes y formule las sustancias que aparecen:

a) Ciclohexeno + bromo $\rightarrow$ ¿?

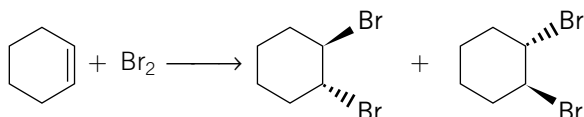
b) Cloroeteno $\rightarrow$ ¿?

c) 2-propanol + permanganato de potasio $\xrightarrow{\text{calor, medio ácido}}$ ¿?

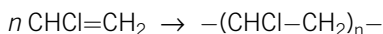
d) Yodometano + hidróxido de potasio $\xrightarrow{\text{calor}}$ ¿?

(C. F. Navarra, 2006)

- a) Reacción de adición al doble enlace del ciclohexeno para dar 1,2-dibromociclohexano (cis o trans):



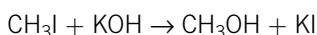
- b) Reacción de polimerización del cloroetano para dar el polímero PVC, policloruro de vinilo o policloroeteno:



- c) Oxidación de alcoholes para dar ácidos, ya que el permanganato de potasio es un oxidante muy fuerte y, además, se realiza en medio ácido y con calor. Se obtienen 2 moles de ácido acético, ya que el alcohol es secundario:



- d) Reacción de sustitución del yodo por el grupo hidroxilo para dar metanol:



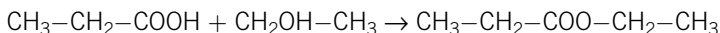
- 43. Complete y formule las siguientes reacciones orgánicas, indique en cada caso de qué tipo de reacción se trata y el nombre de los productos obtenidos en cada una de ellas:**

- a) **Ácido propanoico + etanol + H^+ $\rightarrow$**
 b) **2-metil-2-buteno + ácido bromhídrico $\rightarrow$**
 c) **1-bromobutano + hidróxido de potasio $\rightarrow$**
 d) **Propino + hidrógeno (exceso) + catalizador $\rightarrow$**

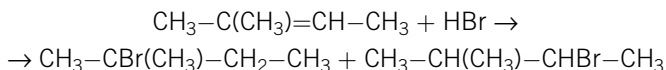
(C. Madrid, 2003)

- a) Reacción de condensación del ácido propanoico con etanol en medio ácido (esterificación).

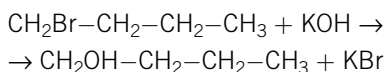
Se obtienen propanoato de etilo y agua procedente de la condensación:



- b) Reacción de adición de HBr al doble enlace del alqueno. Como el sustrato es asimétrico, como producto de la adición Markovnikov, el bromo se adiciona al carbono más sustituido y el producto principal es el 2-bromo-2-metilbutano, y el secundario, el 2-bromo-3-metilbutano:



- c) Se trata de una reacción de sustitución del bromo por el grupo hidroxilo para dar, en este caso, 1-butanol (but-1-ol) y bromuro de potasio:



- d) Es una reducción completa de alquinos por doble adición de hidrógeno que está en exceso sobre el triple enlace del propino para dar propano:



- 44. Discuta razonadamente si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones referidas a la reactividad de los alcoholes:**

- a) **Los alcoholes tienen carácter ácido débil.**
 b) **Por deshidratación intramolecular dan alquenos en una reacción de eliminación.**
 c) **Los alcoholes no pueden dar reacciones de sustitución.**
 d) **Los alcoholes primarios se oxidan fácilmente, obteniendo un ácido del mismo número de átomos de carbono.**

(C. Valenciana, 2007)

- a) Esta afirmación es verdadera, ya que el hidrógeno del grupo hidroxilo, que es el que tiene propiedades ácidas, no presenta tanta tendencia a ser cedido como en los ácidos orgánicos, por lo que los alcoholes serán más débiles.
- b) Esta afirmación es verdadera, ya que en las reacciones de eliminación pueden perder una molécula de agua entre dos carbonos, siendo uno el que contiene el grupo hidroxilo. A esta reacción se le denomina deshidratación de alcoholes intramolecular.
- c) Esta afirmación es falsa, ya que dan reacciones de sustitución por reacción con haluros de alquilo y otros reactivos orgánicos más específicos.
- d) Esta afirmación es verdadera, ya que los alcoholes primarios (terminales) se oxidan primero a aldehídos y, si la reacción sigue adelante, terminan convirtiéndose en ácidos por el mismo carbono que estaba unido al grupo hidroxilo, por lo que el número de átomos de carbono de la molécula es el mismo.

45. Los alcoholes reaccionan con los ácidos orgánicos, en presencia de catalizadores, formando ésteres:

- a) Escribir la reacción de esterificación entre el etanol (alcohol etílico) y el ácido propanoico (ácido propiónico).
- b) Nombrar el éster obtenido e indicar el grupo funcional que tienen los ésteres.

(Extremadura, 2008)

- a) La reacción de condensación o esterificación entre el grupo ácido ($-\text{COOH}$) y el grupo alcohol (OH) es la siguiente:

$$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH} + \text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_3 + \text{catalizadores} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$$
- b) El éster obtenido es el propanoato de etilo, y el grupo éster es el $-\text{COO}$, en el que aparece el carbono que forma parte del grupo carbonilo del ácido ($-\text{CO}$) unido al oxígeno procedente del alcohol ($-\text{O}-$).

46. Complete las reacciones siguientes, formule o nombre las sustancias que las integran e identifique el tipo de reacción (sustitución, eliminación, etc.) en cada caso.

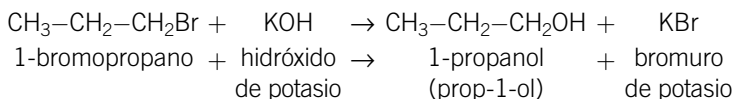
- a) 1-bromopropano + $\text{KOH} \rightarrow \dots$
- b) Ácido acético + $\text{KMnO}_4 \rightarrow \dots$

c) Etileno $\xrightarrow{\text{calor}}$...

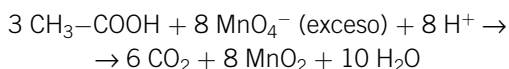
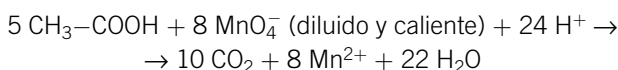
d) $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH} + \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{calor}} \dots$

(C. F. Navarra, 2005)

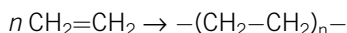
- a) Se trata de una reacción de sustitución del grupo halógeno por el grupo hidroxilo:



- b) Se trata de una reacción de oxidación de ácidos para dar CO_2 . El estado de oxidación de todos los carbonos cambia a +4 y, dependiendo de las condiciones, se obtiene CO_2 , H_2O y Mn^{2+} (con KMnO_4 diluido y caliente) o MnO_2 (con KMnO_4 en exceso):

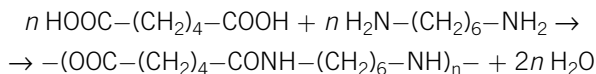


- c) Se trata de una reacción de polimerización del eteno o etileno para dar PE, polietileno, que puede ser de alta densidad (PEHD) o de baja densidad (PEBD) dependiendo de las condiciones de reacción:



- d) Reacción de condensación entre un ácido y una amina para formar aminas.

Concretamente esta reacción es la formación de poliamidas con el ácido hexanodioico y la 1,6 hexanodiamina para dar nailon 6,6:



47. El polietileno y el PVC son dos polímeros de interés industrial. Se utilizan en la fabricación de tuberías, botellas y prendas impermeables:

- Formular los monómeros.
- Justificar de qué tipo de polímeros se trata.
- Proponer otro polímero que también tenga interés industrial.
- Uno de los dos polímeros del enunciado es más contaminante porque su reacción de combustión contiene productos peligrosos, ¿cuál es?

- a) El polietileno tiene como monómero al eteno (etileno): $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. El PVC, policloruro de vinilo, tiene como monómero al cloruro de vinilo (cloroeteno): $\text{CHCl}=\text{CH}_2$.
- b) Tanto el polietileno como el policloruro de vinilo son dos polímeros de adición, ya que presentan en sus monómeros dobles enlaces. Se forman por la adición de unos monómeros a otros vía radicalica. De esa manera quedan unidos formando largas cadenas (ver el libro, páginas 335-337).
- c) Los polímeros, según la reacción por la que se forman, pueden ser también de condensación. Un polímero de este tipo muy usado en la industria textil es el nailon 6,6. Se trata de una poliamida formada por la doble condensación entre un ácido dicarboxílico y una diamina (ver el libro, página 339).
- d) En la combustión del PVC se produce cloro, que es una sustancia contaminante.

48. La polimerización del 2-metil-1,3-butadieno produce una sustancia muy elástica y de propiedades muy parecidas a un polímero natural. Indicar:

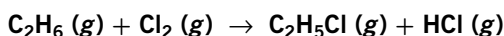
a) De qué polímero natural estamos hablando.

b) La reacción de polimerización del compuesto.

c) Justificar de qué tipo de polimerización se trata.

- a) Se trata del caucho, que según estudios químicos está compuesto en una gran proporción por isopreno (2-metil-1,3-butadieno o 2-metilbuta-1,3-dieno). (Ver el libro, página 338.)
- b) Se trata de una polimerización por adición, ya que el monómero contiene dos dobles enlaces. Cuando se produce la reacción quedan todos los monómeros unidos con un doble enlace entre los carbonos 2 y 3, debido a que reacciona como un dieno. (Ver el libro, página 338.)
- c) Ver el apartado anterior.

49. El compuesto HCl se obtiene en la industria como uno de los subproductos de la preparación de derivados halogenados. Una de las reacciones que da lugar a este compuesto es:



a) Nombre todos los compuestos implicados en la reacción.

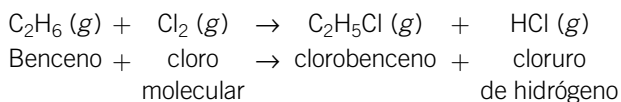
b) Indique el tipo de reacción.

c) ¿Qué significa que el HCl sea un subproducto de reacción?

d) Proponga un procedimiento de obtención de HCl.

(C. Madrid, 2001)

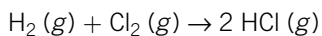
a) La reacción es:



b) Se trata de una reacción de sustitución electrófila aromática en un sustrato como el benceno. Se sustituye un hidrógeno del anillo por un cloro, liberándose cloruro de hidrógeno.

c) El HCl es un subproducto porque la síntesis principal era la de clorobenceno. El HCl se obtiene asociado al proceso.

d) Lo normal es hacer reaccionar hidrógeno y cloro en estado gaseoso para obtener el cloruro de hidrógeno también en ese estado:



100

Anexos

Anexos

1. Nombra y formula completando las tablas.

No se ha incluido la nomenclatura tradicional en hidruros, óxidos y oxoácidos, ya que actualmente la IUPAC no recomienda su uso. De todos modos, es muy importante que los alumnos conozcan nombres tradicionales de algunos compuestos, especialmente los ácidos, ya que se siguen utilizando con mucha frecuencia. De hecho, las oxisales están formuladas con el nombre tradicional aceptado por la IUPAC en la columna donde pone nombre funcional (*stock*), ya que en este grupo no se usa esta última.

En las fórmulas donde se incluyen elementos metálicos que solo tienen una valencia, el nombre sistemático (IUPAC) y funcional (*stock*) coinciden, ya que no es necesario especificar la valencia con la que actúa el elemento. Es lo que se denomina el nombre preferido.

Fórmula	Nombre sistemático (IUPAC)	Nombre funcional (<i>stock</i>)
CuNO ₃	Trioxonitrato (V) de cobre	Nitrato de cobre (I)
Pt(SO ₄) ₂	Bis-tetraoxosulfato (VI) de platino	Sulfato de platino (IV)
AgIO ₄	Tetraoxoyodato (VII) de plata	Peryodato de plata
K ₂ SO ₄	Tetraoxosulfato (VI) de potasio	Sulfato de potasio
CoH ₂	Dihidruro de cobalto	Hidruro de cobalto (II)
SiH ₄	Silano	Hidruro de silicio (IV)
KCl	Cloruro de potasio	Cloruro de potasio
CdS	Sulfuro de cadmio	Sulfuro de cadmio
Fe(NO) ₂	Bis-monoxonitrato (I) de hierro	Hiponitrito de hierro (II)
Pb(NO ₃) ₄	Tetrakis-trioxonitrato (V) de plomo	Nitrato de plomo (IV)
Sn(CO ₃) ₂	Bis-trioxocarbonato (IV) de estaño	Carbonato de estaño (IV)
Fe(IO ₄) ₃	Tris-tetraoxoyodato (VII) de hierro	Peryodato de hierro (III)
Li ₂ S	Sulfuro de litio	Sulfuro de litio
CuIO ₃	Trioxoyodato (V) de cobre	Yodato de cobre (I)
As ₂ O ₅	Pentaóxido de diarsénico	Óxido de arsénico (V)
NaOH	Hidróxido de sodio	Hidróxido de sodio
CaBr ₂	Bromuro de calcio	Bromuro de calcio
HClO	Monoxoclorato (I) de hidrógeno	Ácido monoxoclórico (I)
HClO ₂	Dioxoclorato (III) de hidrógeno	Ácido dioxoclórico (III)
HClO ₂	Dioxoclorato (III) de hidrógeno	Ácido dioxoclórico (III)
HClO ₃	Trioxoclorato (V) de hidrógeno	Ácido trioxoclórico (V)
BaSO ₃	Trioxosulfato (IV) de bario	Sulfito de bario
BeCl ₂	Cloruro de berilio	Cloruro de berilio
ZnS	Sulfuro de cinc	Sulfuro de cinc
MnCO ₃	Trioxocarbonato (IV) de manganeso	Carbonato de manganeso (II)
AgNO ₂	Dioxonitrato (III) de plata	Nitrito de plata
Fe ₂ (SO ₄) ₃	Tris-tetraoxosulfato (VI) de hierro	Sulfato de hierro (III)

Fórmula	Nombre sistemático (IUPAC)	Nombre funcional (<i>stock</i>)
K ₂ SO ₃	Trioxosulfato (IV) de potasio	Sulfito de potasio
CaSO ₄	Tetraoxosulfato (VI) de calcio	Sulfato de calcio
SnO ₂	Dióxido de estaño	Óxido de estaño (IV)
N ₂ O ₃	Trióxido de dinitrógeno	Óxido de nitrógeno (III)
NH ₄ Cl	Cloruro de amonio	Cloruro de amonio
FeO	Monóxido de hierro	Óxido de hierro (II)
HBrO ₃	Trioxobromato (V) de hidrógeno	Ácido trioxobromico (V)
H ₂ SO ₄	Tetraoxosulfato (VI) de hidrógeno	Ácido tetraoxosulfúrico (VI)
Be(NO ₂) ₂	Bis-dioxonitrato (III) de berilio	Nitrito de berilio
Fe(NO ₃) ₃	Tris-trioxonitrato (V) de hierro	Nitrato de hierro (III)
H ₂ S	Sulfuro de hidrógeno o ácido sulfhídrico (en disolución)	Sulfuro de hidrógeno
HNO ₃	Trioxonitrato (V) de hidrógeno	Ácido trioxonítrico (V)
H ₂ CO ₃	Trioxocarbonato (IV) de hidrógeno	Ácido trioxocarbónico (IV)
LiIO ₃	Trioxoyodato (V) de litio	Yodato de litio
HIO	Monoxoyodato de hidrógeno	Ácido monoxoyódico (I)
ZnI ₂	Yoduro de cinc	Yoduro de cinc
Al ₂ (SO ₃) ₃	Tris-trioxosulfato (IV) de aluminio	Sulfito de aluminio
Na ₂ SO ₃	Trioxosulfato (IV) de sodio	Sulfito de sodio
NiCl ₂	Dicloruro de níquel	Cloruro de níquel (III)
NH ₃	Amoniaco (nombre común)	—
BH ₃	Borano	—
FeH ₃	Trihidruro de hierro	Hidruro de hierro (III)
PbH ₂	Dihidruro de plomo	Hidruro de plomo (II)
H ₂ SO ₂	Dioxosulfato de hidrógeno	Ácido dioxosulfúrico (II)
Mn ₂ O ₇	Heptaóxido de dimanganeso	Óxido de manganeso (VII)
Co(OH) ₂	Dihidróxido de cobalto	Hidróxido de cobalto (II)
Ni(OH) ₃	Trihidróxido de níquel	Hidróxido de níquel (III)
H ₂ SO ₄	Tetraoxosulfato (VI) de hidrógeno	Ácido tetraoxosulfúrico (VI)
Hg(NO ₃) ₂	Bis-trioxonitrato (V) de mercurio	Nitrato de mercurio (II)
FeSO ₃	Trioxosulfato (IV) de hierro	Sulfito de hierro (II)
MgCO ₃	Trioxocarbonato (IV) de magnesio	Carbonato de magnesio
H ₂ CO ₃	Trioxocarbonato (IV) de hidrógeno	Ácido trioxocarbónico (IV)
K ₂ SO ₄	Tetraoxosulfato (VI) de potasio	Sulfato de potasio
HIO	Monoxoyodato (I) de hidrógeno	Ácido monoxoyódico (I)
Br ₂ O ₃	Trióxido de dibromo	Óxido de bromo (III)
Br ₂ O ₅	Pentaóxido de dibromo	Óxido de bromo (V)
Na ₂ CO ₃	Trioxocarbonato (IV) de sodio	Carbonato de sodio
NaNO ₃	Trioxonitrato (V) de sodio	Nitrato de sodio
NaClO	Monoxoclorato (I) de sodio	Hipoclorito de sodio
NaClO ₂	Dioxoclorato (III) de sodio	Clorito de sodio
BaSO ₄	Tetraoxosulfato (VI) de bario	Sulfato de bario
SrSO ₄	Tetraoxosulfato (VI) de estroncio	Sulfato de estroncio

Anexos

Fórmula	Nombre sistemático (IUPAC)	Nombre funcional (<i>stock</i>)
CuO	Monóxido de cobre	Óxido de cobre (II)
Ag ₂ O	Óxido de plata	Óxido de plata
Al ₂ (SO ₄) ₃	Tris-tetraoxosulfato (VI) de aluminio	Sulfato de aluminio
MgCO ₃	Trioxocarbonato (IV) de magnesio	Carbonato de magnesio
HClO ₄	Tetraoxoclorato (VII) de hidrógeno	Ácido tetraoxoclórico (VII)
HBrO	Monoxobromato (I) de hidrógeno	Ácido monoxobromico (I)
HBrO	Monoxobromato (I) de hidrógeno	Ácido monoxobromico (I)
NaBrO	Monoxobromato (I) de sodio	Hipobromito de sodio
HClO ₄	Tetraoxoclorato (VII) de hidrógeno	Ácido tetraoxoclórico (VII)
NaClO ₂	Dioxoclorato (III) de sodio	Clorito de sodio
KNO ₂	Dioxonitrato (III) de potasio	Nitrito de sodio

2. Escribir las fórmulas de los siguientes compuestos orgánicos.

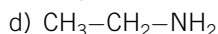
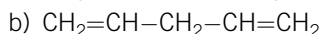
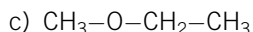
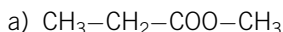
a) Propanoato de metilo

c) Metiletiléter o metoxietano

b) 1,4-pentadieno

d) Etilamina o etanoamina

(P. Asturias, 2007)



3. Escribir las fórmulas de los siguientes compuestos orgánicos.

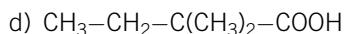
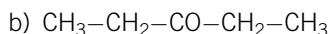
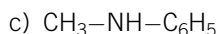
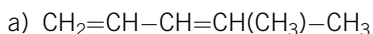
a) 4-metil-1,3-pentadieno

c) N-metilfenilamina

b) 2-pentanona

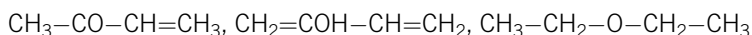
d) Ácido 2,2-dimetilbutanoico

(P. Asturias, 2006)



4. Formula los siguientes compuestos orgánicos: 3-buten-2-ona, 1,3-butadien-2-ol y dietiléter.

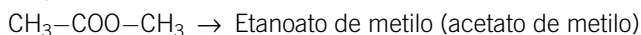
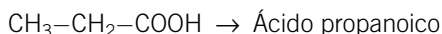
(Castilla-La Mancha, 2007)



5. Formula y nombra dos compuestos orgánicos cuya fórmula molecular sea $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$.

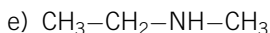
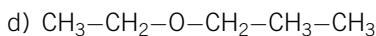
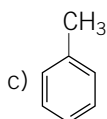
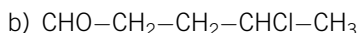
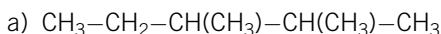
(Castilla-La Mancha, 2005)

Como en la fórmula empírica encontramos dos átomos de oxígeno, en principio deberíamos pensar en un ácido carboxílico y un éster orgánico isómero de función del anterior:



6. Formule los siguientes compuestos orgánicos.

- a) 3,4-dimetilpentano d) Etil propil éter
 b) 4-cloropentanal e) Etilmetilamina
 c) Metilbenceno (tolueno)

(C. Valenciana, 2006)**7. Nombre los siguientes compuestos orgánicos.**

- a) $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—HC=CH}_2$
 b) $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—CHOH—CH}_3$
 c) $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—CH}_2\text{—COOH}$
 d) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$
 e) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$

(C. Valenciana, 2006)

- a) 3,4-dimetil-1-penteno o 3,4-dimetilpent-1-eno
 b) 3-metil-2-butanol o 3-metilbut-2-ol
 c) Ácido 3-metilbutanoico
 d) Propanoato de propilo
 e) Etil propil éter o etoxipropano

8. Formular:

- a) 2,4-pentanodiona
 b) 4-cloro-3-metil-5-hexenal
 c) Ácido 2-propenoico
 d) 4-amino-2-butanona
 e) 3-metil-1-butino

(Galicia, 2005)

- a) $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH=CH}_2$
 b) $\text{CHO—CH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—CHCl—CH}_2\text{—CH}_3$
 c) COOH—CH=CH_2
 d) $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$
 e) $\text{CH}\equiv\text{C—CH}(\text{CH}_3)\text{—CH}_3$

Anexos

9. Formule los siguientes compuestos.

- | | |
|----------------------------|--------------------------|
| a) Cloruro amónico | f) Hidróxido de aluminio |
| b) Etanal | g) Butanona |
| c) Nitrato de hierro (III) | h) Ácido propanoico |
| d) Sulfato sódico | i) Amoniaco |
| e) 2-butanol | j) 2-penteno |

(Cantabria, 2006)

- | | |
|--|--|
| a) NH_4Cl | f) $\text{Al}(\text{OH})_3$ |
| b) $\text{CHO}-\text{CH}_3$ | g) $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ |
| c) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ | h) $\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ |
| d) Na_2SO_4 | i) NH_3 |
| e) $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | j) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ |

10. Nombrar o formular, según proceda:

FeBr_2 ; H_3PO_3 ; PbCr_2O_7 ; KHCO_3 ; hidróxido de aluminio; óxido de talio (III) o trióxido de ditalio; pentacloruro de fósforo o cloruro de fósforo (V), y clorato potásico o trioxoclorato (V) de potasio.

(Extremadura, 2006)

Dibromuro de hierro; ácido fosforoso; dicromato de plomo (II); $\text{Al}(\text{OH})_3$; Ti_2O_3 ; PCl_5 , y KClO_3 .

11. Formule los siguientes compuestos:

Sulfito de sodio, hidróxido de níquel, propanal, benceno y fosfato de hierro (III).

Nombre los siguientes compuestos:

NaBrO , SnCl_4 , $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, CH_3COCH_3 y K_2CO_3

(Islas Baleares, 2006)

Na_2SO_3 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{CHO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, C_6H_6 y FePO_4 .

Hipobromito de sodio o monoxobromato (I) de sodio, 1,3-pentadieno o penta-1,3-dieno, propanona o dimetilcetona y carbonato de potasio.

12. Formule o nombre, según corresponda, los siguientes compuestos:

- | | |
|--|--------------------------|
| a) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ | f) Propanoato de etilo |
| b) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | g) 1-penten-3-ino |
| c) PCl_3 | h) Peróxido de litio |
| d) K_2S | i) Sulfito de cobre (I) |
| e) NaHCO_3 | j) Hidróxido de magnesio |

(La Rioja, 2007)

- a) Etil metil éter o etoximetano
- b) 1,3-hexadieno o hexa-1,3-dieno
- c) Tricloruro de fósforo
- d) Sulfuro de potasio
- e) Hidrogenocarbonato de sodio o bicarbonato de sodio
- f) $\text{CH}_3\text{—CH}_3\text{—COO—CH}_2\text{—CH}_3$
- g) $\text{CH}_2\text{=CH—C}\equiv\text{C—CH}_3$
- h) Li_2O_2
- i) Cu_2SO_3
- j) Mg(OH)_2

13. Nombre o formule los siguientes compuestos:

LiOH , AuCl_3 , SiO_2 , CH_3NH_2 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$, sulfato de cobre (II), nitrato de plata, propanal, ciclohexano.

(R. Murcia, 2007)

Hidróxido de litio, tricloruro de oro o cloruro de oro (III), metilamina o metanamina, etil metil éter o etoximetano,

CuSO_4 , AgNO_3 , $\text{CHO—CH}_2\text{—CH}_3$,



14. Formule o nombre, según corresponda:

- | | |
|------------------------------|---|
| a) Propanona | f) $\text{CH}_3\text{—CHOH—C}\equiv\text{C—CH}_3$ |
| b) 1,2,3-propanotriol | g) $\text{CH}_3\text{—CH(CH}_3\text{)—CH}_3$ |
| c) Ácido butanoico | h) NaClO |
| d) Trióxido de azufre | i) O_3 |
| e) Pentaóxido de dinitrógeno | j) H_3PO_4 |

(C. Valenciana, 2007)

- | | |
|---|-----------------------------------|
| a) $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$ | f) 3-pentin-2-ol o pent-3-in-2-ol |
| b) $\text{CH}_2\text{OH—CHOH—CH}_2\text{OH}$ | g) 2-metil-propano |
| c) $\text{COOH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ | h) Hipoclorito de sodio |
| d) SO_3 | i) Ozono |
| e) N_2O_5 | j) Ácido fosfórico |

15. Nombre o formule los siguientes compuestos:

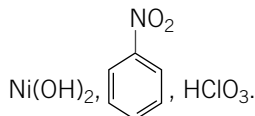
KMnO_4 , HCN , Fe_2O_3 , Na_2O_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$, acetamida, dihidrogenofosfato de calcio, hidróxido de níquel (II), nitrobenzeno, ácido clórico.

(R. Murcia, 2006)

Anexos

Permanganato potásico, ácido cianhídrico o cianuro de hidrógeno, trióxido de dihierro u óxido de hierro (III), peróxido de sodio.

2-metil-1-propanol o 2-metilprop-1-ol, $\text{CH}_3\text{—CONH}_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$,

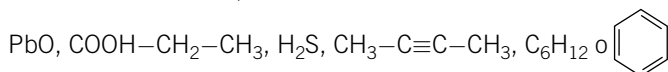


16. Nombre o formule los siguientes compuestos:

CCl_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NH_4ClO_4 , CH_3CHO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, óxido de plomo (II), ácido propanoico, sulfuro de hidrógeno, 2-butino, ciclohexano.

(R. Murcia, 2006)

Tetracloruro de carbono, dicromato de potasio o heptaoxodicromato (VI) de potasio, perclorato amónico o tetraoxoclorato (VII) de amonio, etanal o acetaldehído, dihidróxido de calcio o hidróxido de calcio.



17. Formule o nombre, según corresponda, los siguientes compuestos:

a) Sulfato de calcio

f) BF_3

b) Hidróxido de plomo (II)

g) $\text{CH}_2=\text{CH—CH}(\text{CH}_3)\text{—CH}_3$

c) Ácido 3-iodopentanoico

h) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$

d) 4-etil-2-hexino

i) H_3PO_4

e) Nitrito de mercurio

j) Na_2O

(La Rioja, 2006)

a) CaSO_4

b) $\text{Pb}(\text{OH})_2$

c) $\text{COOH—CH}_2\text{—CHI—CH}_2\text{—CH}_3$

d) $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}(\text{CH}_3)\text{—CH}_2\text{—CH}_3$

e) HgNO_3

f) Trifluoruro de boro

g) 3-metil-1-buteno o 3-metilbut-1-eno

h) Etil propel éter o etoxipropano

i) Ácido fosfórico

j) Óxido de sodio

18. Nombre o formule los siguientes compuestos:

NaH_2PO_4 , Al_2O_3 , MnCl_2 , K_2O , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, tetraoxoiodato (VII) de potasio, ácido hipocloroso, dietilamina, 2-buteno, oxalato de plata.

(R. Murcia, 2005)

Dihidrogenofosfato de sodio, trióxido de aluminio u óxido de aluminio, dicloruro de manganeso, monóxido de potasio u óxido de potasio, ácido benzoico.

KIO_4 , HClO , $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_3$, $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_3$, AgOOC—COOAg .

19. Formule o nombre los compuestos siguientes:

- | | |
|----------------------------|----------------------------------|
| a) Hidróxido de plomo (IV) | d) LiHSO_3 |
| b) Clorito de bario | e) K_2O_2 |
| c) 5-hidroxipentan-2-ona | f) $\text{CH}_3\text{CH=CHCH}_3$ |

(Andalucía, 2007)

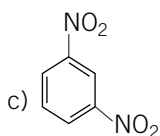
- | | |
|--|------------------------------|
| a) Pb(OH)_4 | d) Hidrogenosulfito de litio |
| b) $\text{Ba(ClO}_2)_2$ | e) Peróxido de potasio |
| c) $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_3\text{—CH}_2\text{OH}$ | f) 2-buteno o but-2-eno |

20. Formule o nombre los compuestos siguientes:

- | | |
|-----------------------|--|
| a) Bromuro de cadmio | d) NaOH |
| b) Sulfato de calcio | e) CF_4 |
| c) 1,3-dinitrobenceno | f) $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ |

(Andalucía, 2007)

- | | |
|--------------------|---------------------------------|
| a) CdBr_2 | e) Tetrafluoruro de carbono |
| b) CaSO_4 | f) 4-butin-1-ol o but-4-in-1-ol |



- d) Hidróxido de sodio

21. Formular las siguientes especies químicas:

- Perclorato ferroso [tetraoxoclorato (VII) de hierro (II)]
- Óxido cobáltico [óxido de cobalto (III)]
- N,N-dimetilbutanamina
- 4-fenil-2-pentanol (4-fenilpentan-2-ol)
- Pentasulfuro de diarsénico [sulfuro de arsénico (V)]
- Ácido nitroso [dioxonitrato (III) de hidrógeno]
- Ácido 3-hidroxibutanoico
- N-etil pentanamida

(Canarias, 2008)

Anexos

- a) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$
- b) Co_2O_3
- c) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—N—}(\text{CH}_3)_2$
- d) $\text{CH}_3\text{—CHOH—CH}_2\text{—CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{—CH}_3$
- e) As_2O_5
- f) HNO_2
- g) $\text{COOH—CH}_2\text{—CHOH—CH}_3$
- h) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CH}_3$

22. Nombrar (de una sola forma) las siguientes especies químicas:

- | | |
|--|--|
| a) HBrO_4 | e) Cl_2O_3 |
| b) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ | f) NH_3 |
| c) $\text{HC}\equiv\text{C—CH=CH—CH}_2\text{—C}\equiv\text{CH}$ | g) $\text{H}_3\text{C—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ |
| d) $\text{H}_3\text{C—CH}(\text{CH}_3)\text{—CH}_2\text{—C}\equiv\text{N}$ | h) $\text{H}_3\text{C—CHOH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CHO}$ |

(Canarias, 2008)

- a) Ácido perbrómico
- b) Fosfato de calcio o bis-tetraoxofosfato (V) de calcio
- c) 3-hexen-1,6-diino o hex-3-en-1,6-diino
- d) 2-metilbutanonitrilo
- e) Trióxido de dicloro u óxido de cloro (III)
- f) Amoniacó
- g) Etil propil éter o etoxipropano
- h) 2-hidroxipentanal

23. Escriba las fórmulas o diga el nombre correspondiente de:

- | | |
|-------------------|---------------------------------|
| a) Ácido etanoico | f) NH_4OH |
| b) Ácido nítrico | g) CaSO_4 |
| c) Propanona | h) PbCl_2 |
| d) Butano | i) CH_3COOH |
| e) Etanol | j) $\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$ |

(Cantabria, 2006)

- | | |
|--|-----------------------|
| a) COOH—CH_3 | f) Hidróxido amónico |
| b) HNO_3 | g) Sulfato de calcio |
| c) $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$ | h) Dicloruro de plomo |
| d) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ | i) Ácido etanoico |
| e) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{OH}$ | j) Propeno |

24. Formular las siguientes especies químicas:

- a) Óxido de aluminio [óxido de aluminio (III)]
- b) Sulfito férrico [trioxosulfato (IV) de hierro (III)]
- c) Etoxi propano (etil propil éter)
- d) Butanamina (butilamina)
- e) Ácido hipoyodoso [monoxoyodato (I) de hidrógeno]
- f) Hidruro plúmbico [hidruro de plomo (IV)]
- g) 3-hidroxi-pent-2-enal (3-hidroxi-2-pentenal)
- h) Pentanonitrilo

(Canarias, 2007)

- a) Al_2O_3
- b) FeSO_3
- c) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$
- d) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$
- e) HIO
- f) PbH_4
- g) $\text{CHO—CH=COH—CH}_2\text{—CH}_3$
- h) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CN}$

25. Nombrar (de una sola forma) las siguientes especies químicas:

- a) Na_2S
- b) $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$
- c) $\text{H}_3\text{C—CH}(\text{Cl})\text{—CH=CH}_2$
- d) $\text{H}_3\text{C—CH}_2\text{—COO—CH}_2\text{—CH}_3$
- e) Fe_2O_3
- f) NiH_3
- g) $\text{HC}\equiv\text{C—CH}_2\text{—CO—CH}_3$
- h) $\text{H}_3\text{C—CH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—CH}_2\text{—COOH}$

(Canarias, 2007)

- a) Sulfuro de sodio
- b) Perclorato de calcio o tetraoxoclorato (VII) de calcio
- c) 3-cloro-1-buteno o 3-clorobut-1-eno
- d) Propanoato de etilo
- e) Óxido de hierro (III) o trióxido de dihierro
- f) Hidruro de níquel (III) o trihidruro de níquel
- g) 4-pentin-2-ona o pent-4-in-2-ona
- h) Ácido 3-metilpentanoico

100

Sistema periódico de los elementos químicos

Anexo I. Sistema periódico de los elementos

GRUPO		1	2	3	4	5	6	7	8
Configuración electrónica		s ¹	s ²	d ¹	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶
ORBITALES	PERIODO	I A							
		Número atómico		20		40,1		Masa atómica (u)	
1s	1	1 ^{1,0} H Hidrógeno	II A			Ca Calcio		Símbolo Nombre	
2s 2p	2	3 ^{6,9} Li Litio	4 ^{9,0} Be Berilio						
3s 3p	3	11 ^{23,0} Na Sodio	12 ^{24,3} Mg Magnesio	III B	IV B	V B	VI B	VII B	
4s 3d 4p	4	19 ^{39,1} K Potasio	20 ^{40,1} Ca Calcio	21 ^{45,0} Sc Escandio	22 ^{47,9} Ti Titanio	23 ^{50,9} V Vanadio	24 ^{52,0} Cr Cromo	25 ^{54,9} Mn Manganeso	26 ^{55,8} Fe Hierro
5s 4d 5p	5	37 ^{85,5} Rb Rubidio	38 ^{87,6} Sr Estroncio	39 ^{88,9} Y Itrio	40 ^{91,2} Zr Circonio	41 ^{92,9} Nb Niobio	42 ^{95,9} Mo Molibdeno	43 ^(97,9) Tc Tecnecio	44 ^{101,1} Ru Rutenio
6s 4f 5d 6p	6	55 ^{132,9} Cs Cesio	56 ^{137,3} Ba Bario	57 ^{138,9} La Lantano	72 ^{178,5} Hf Hafnio	73 ^{180,9} Ta Tántalo	74 ^{183,8} W Wolframio	75 ^{186,2} Re Renio	76 ^{190,2} Os Osmio
7s 5f 6d 7p	7	87 ⁽²²³⁾ Fr Francio	88 ⁽²²⁶⁾ Ra Radio	89 ⁽²²⁷⁾ Ac Actinio	104 ⁽²⁶¹⁾ Rf Rutherfordio	105 ⁽²⁶²⁾ Db Dubnio	106 ⁽²⁶⁶⁾ Sg Seaborgio	107 ⁽²⁶⁴⁾ Bh Bohrio	108 ⁽²⁷⁷⁾ Hs Hassio

		f ¹	f ²	f ³	f ⁴	f ⁵
LANTÁNIDOS →	6	58 ^{140,1} Ce Cerio	59 ^{140,9} Pr Praseodimio	60 ^{144,2} Nd Neodimio	61 ⁽¹⁴⁵⁾ Pm Prometio	62 ^{150,4} Sm Samario
ACTÍNIDOS →	7	90 ^{232,0} Th Torio	91 ^{231,0} Pa Protactinio	92 ^{238,0} U Uranio	93 ⁽²³⁷⁾ Np Neptunio	94 ⁽²⁴⁴⁾ Pu Plutonio

9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹⁰	p ¹	p ²	p ³	p ⁴	p ⁵	p ⁶