

1

ESTRUCTURA ATÓMICA DE LA MATERIA. TEORÍA CUÁNTICA

SOLUCIONES A LAS CUESTIONES DE INICIACIÓN

1. **¿Cuáles de las siguientes entidades son partículas fundamentales constituyentes del átomo?: a) electrón; b) neutrón; c) fotón; d) protón; e) ninguna de ellas; como su propio nombre indica, el átomo es indivisible.**

Son partículas constituyentes del átomo a), b) y d).

2. **Escuchamos con frecuencia datos precisos de la posición y de la velocidad que lleva un transbordador espacial en su movimiento orbital. ¿Por qué, sin embargo, no es posible dar datos precisos de dichas magnitudes en el caso de un electrón?**

Porque el *principio de indeterminación de Heisenberg* establece que, en el mundo subatómico, el del electrón, las medidas de posición y velocidad llevan asociadas, respectivamente, cierto error o incertidumbre, aumentando este para una magnitud cuanto más se precisa el valor de la otra, lo que evita poder dar datos exactos de ambas magnitudes a la vez.

3. **Al hablar de la estructura del átomo hemos oído muchas veces los términos órbita y orbital. ¿Son sinónimos? ¿Existe alguna diferencia entre ellos?**

No. La **órbita** es un concepto de la física clásica, y se define como la trayectoria que sigue un electrón alrededor del núcleo del átomo. Por tanto, conocidas las ecuaciones del movimiento, sería posible determinar con exactitud su velocidad y su posición. Por el contrario, el concepto de **orbital** es una idea de la mecánica cuántica, y surge de la imposibilidad de conocer con precisión dichas magnitudes.

4. **El que una partícula, por ejemplo, el electrón, pueda comportarse como una onda, ¿significa que no tiene masa?**

No. El electrón, al igual que otras partículas, tiene una doble naturaleza: corpuscular y ondulatoria; es decir, unas veces se comporta como onda, pero otras, como partícula.

1

ESTRUCTURA ATÓMICA DE LA MATERIA. TEORÍA CUÁNTICA

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES PROPUESTAS EN EL INTERIOR DE LA UNIDAD

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

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

2. ¿Qué radiación tiene mayor frecuencia, la luz roja o la luz violeta? Utilizando los datos de la figura 10, calcula cuánto valen la frecuencia máxima de la luz violeta y la frecuencia mínima de la luz roja.

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

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

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

a) La energía de un fotón de dicha radiación.

b) La energía de un mol de estos fotones.

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

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

4. Al incidir luz ultravioleta de $9,5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ sobre una lámina metálica, se producen fotoelectrones que salen a una velocidad máxima igual a una milésima parte de la velocidad de la luz en el vacío. Calcula la frecuencia umbral del metal.

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

$$v_{\text{máx}} = \frac{c}{10^3} = 3 \cdot 10^5 \text{ m/s. Por tanto, } E_c(\text{máx}) = \frac{1}{2} m_e \cdot v^2$$

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

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

Sustituyendo valores:

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

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

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

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

a) La frecuencia de la radiación.

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

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

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

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

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

7. Calcula la longitud de onda asociada a:

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

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

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

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

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

Despejando v en la ecuación de De Broglie:

$$v = \frac{h}{\lambda \cdot m} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{1500 \cdot 10^{-9} \text{ m} \times 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}} = 485 \text{ m/s}$$

1

ESTRUCTURA ATÓMICA DE LA MATERIA. TEORÍA CUÁNTICA

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES DE FINAL DE UNIDAD

Radiación electromagnética. Hipótesis de Planck

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

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

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

- Frecuencia, f .
- Longitud de onda, λ .
- Velocidad de propagación, v .

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

La luz azul es la fracción de la luz visible comprendida entre el verde y el índigo o añil. La longitud de onda que corresponde al centro de la región azul es $\lambda = 475 \text{ nm}$:

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

Por tanto, en electronvoltios será:

$$E_{\text{fotón}} (\text{azul}) = 4,19 \cdot 10^{-19} \text{ J} \times \frac{1 \text{ eV}}{1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = 2,62 \text{ eV}$$

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

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

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

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

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

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

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

7. La capa de ozono absorbe radiaciones ultravioletas que llegan desde el espacio y que producen alteraciones genéticas. Utilizando los datos de la figura 10 de esta unidad, calcula la energía mínima que lleva asociada un fotón de esta radiación.

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

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

- 8. Las líneas de alta tensión emiten radiación electromagnética de frecuencia 60 s^{-1} . ¿En qué zona del espectro aparece? ¿Cuál es su longitud de onda, expresada en nanómetros? ¿Y la energía asociada a 1 mol de fotones de esta radiación? Compara el resultado con el obtenido en la actividad 6.**

$$\text{Si } f = 60 \text{ s}^{-1}, \text{ será } \lambda = \frac{c}{f} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{60 \text{ s}^{-1}} = 5 \cdot 10^6 \text{ m} = 5 \cdot 10^{15} \text{ nm.}$$

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

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

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

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

Aplicamos la ley del desplazamiento de Wien:

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

Efecto fotoeléctrico y dualidad onda-corpúsculo

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

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

- 11. A partir de la ecuación [4] del texto, obtén una expresión que relacione la velocidad con que sale un electrón de un metal cuando sobre él incide una radiación de frecuencia f . Supón que la frecuencia umbral es f_0 , y la masa del electrón, m_e .**

La energía cinética máxima que puede presentar un fotoelectrón es

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

En consecuencia, será:

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

- 12. Una lámpara emite radiación con una longitud de onda de 420 nm . Se hace incidir la luz producida sobre una lámina metálica cuya frecuencia umbral es $3,5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$. ¿Se producirá emisión de electrones? Justifica la respuesta.**

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

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

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

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

El número de fotones expulsados es:

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

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

Dato: frecuencia umbral del cinc = $8,3 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$.

Utilizando la expresión obtenida en el ejercicio 11, será:

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

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

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

Los fotones de la radiación de microondas tienen una energía:

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

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

No se arrancan electrones.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

18. Calcula la energía cinética de un electrón cuya longitud de onda asociada vale 0,1 Å.

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

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

De aquí,

$$E_c = \frac{1}{2} m \cdot v^2 = \frac{(m \cdot v)^2}{2m} = \frac{(6,63 \cdot 10^{-23} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1})^2}{2 \times 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}} = 2,41 \cdot 10^{-15} \text{ J}$$

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

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

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

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

$$v = \frac{h}{\lambda \cdot m} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{5 \cdot 10^{-12} \text{ m} \times 1,675 \cdot 10^{-27} \text{ kg}} = 7,92 \cdot 10^4 \text{ m/s}$$

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

Espectros atómicos. Modelo de Bohr

20. Expón brevemente qué es un espectro, así como las diferencias que existen entre un espectro continuo y otro discontinuo.

Un espectro es un registro (gráfico, visual, etc.) de la descomposición de la luz absorbida o emitida por un cuerpo; es decir, es la yuxtaposición de todas las componentes de dicha luz.

En un espectro continuo no hay separación entre los diferentes componentes; la transición de unas a otras es suave, gradual. Por tanto, un espectro continuo contiene infinitas componentes. En un espectro discontinuo solo hay unas cuantas componentes claramente separadas entre sí. El paso de unas a otras es brusco, con regiones vacías entre ellas.

- 21. La figura muestra el espectro de una determinada sustancia. ¿Es un espectro continuo, o discontinuo? ¿Es de absorción, o de emisión? Justifica las respuestas.**



Es un espectro discontinuo y de absorción. Se ven ausencias espaciadas sobre un fondo continuo.

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

La transición propuesta es la 1.^a línea de la serie de Balmer:

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

$$f = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{656 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 4,57 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$E_{\text{fotón}} = h \cdot f = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 4,57 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} = 3,03 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

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

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

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

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

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

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

- Los electrones pueden encontrarse girando a cualquier distancia del núcleo.
- El espectro de emisión del átomo de hidrógeno es discontinuo; esto es, está constituido por un conjunto limitado de líneas.
- El electrón del átomo de hidrógeno solo puede ocupar determinadas órbitas, las cuales están cada vez más alejadas entre sí.

- a) Falso. Solo se permiten unas pocas órbitas.
 b) Cierto. Cada línea corresponde a un salto entre estados permitidos.
 c) Cierto. El radio de las órbitas permitidas crece según n^2 .

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$v = K \frac{e^2}{r^2} \times \frac{r}{m \cdot v} = K \frac{e^2}{r^2} \times \frac{r}{n \frac{h}{2\pi}}; v = \frac{2\pi \cdot K \cdot e^2}{h} \cdot \frac{1}{n}$$

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

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

Mecánica cuántica y modelos atómicos

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

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

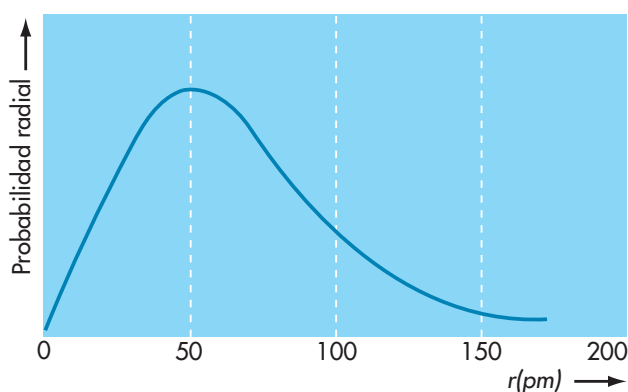
31. ¿Qué es la función de onda? ¿Por qué se introduce esta función en el estudio del electrón?

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

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

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

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



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

a) El punto de máxima probabilidad es la parte superior de la curva. En este caso, corresponde a un radio de 50 pm. b) La probabilidad es mínima para $r = 0$; es decir, en el núcleo, donde la probabilidad de encontrar al electrón es nula.

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

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

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

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

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

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}; \Delta p \geq \frac{h}{\Delta x \cdot 4\pi} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{5,10^{-12} \text{ m} \cdot 4\pi} = 1,1 \cdot 10^{-23} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

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

$$\Delta v \geq \frac{1,1 \cdot 10^{-23} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}}{9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}} = 1,2 \cdot 10^7 \text{ m/s}$$

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

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

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

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

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

2

ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS ÁTOMOS. SISTEMA PERIÓDICO

SOLUCIONES A LAS CUESTIONES DE INICIACIÓN

1. **Las propiedades químicas de los elementos dependen de: a) su número atómico; b) su masa atómica; c) la configuración electrónica de la capa de valencia; d) la configuración electrónica de la capa más interna.**

Dependen de la configuración electrónica de la capa de valencia. La respuesta correcta es la *c*).

2. **¿Por qué los elementos químicos se ordenan en función de su número atómico y no de su masa atómica? ¿Por qué las tierras raras se colocan en filas aparte?**

Porque el número atómico permite ordenar los elementos en función de su número de protones, que, a su vez, está relacionado con el número de electrones de cada elemento. La configuración electrónica permite justificar las propiedades parecidas de un mismo grupo de elementos.

En principio, no existe una razón científica para explicar la colocación de las tierras raras en filas externas a la Tabla Periódica. El motivo es que así se evita una Tabla Periódica excesivamente larga.

3. **Tenemos los elementos X, Y y Z, consecutivos en el Sistema Periódico. Entonces podemos deducir que: a) son muy parecidos entre sí; b) no pueden parecerse en nada, ya que son elementos químicos diferentes; c) pueden presentar ciertas analogías; d) las tres respuestas anteriores son incorrectas.**

En principio, la respuesta correcta es la *d*). Las respuestas *a*), *b*) y *c*) pueden ser ciertas en algunos casos y rotundamente falsas en otros. Pensemos que F, Ne y Na son elementos consecutivos, y, sin embargo, sus propiedades son totalmente distintas.

2

ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS ÁTOMOS. SISTEMA PERIÓDICO

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES PROPUESTAS EN EL INTERIOR DE LA UNIDAD

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

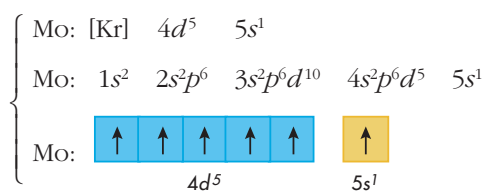
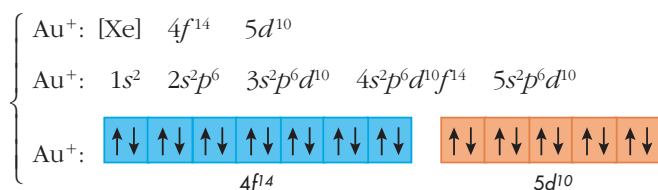
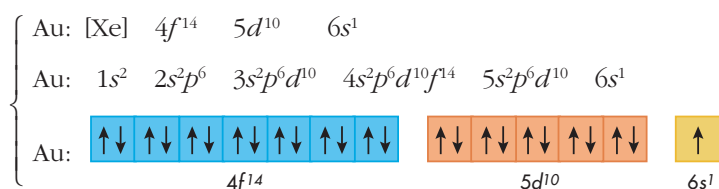
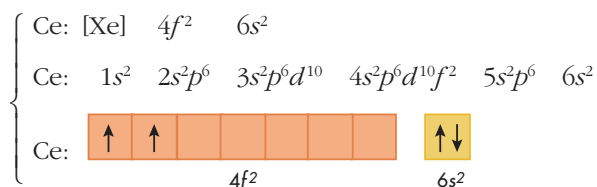
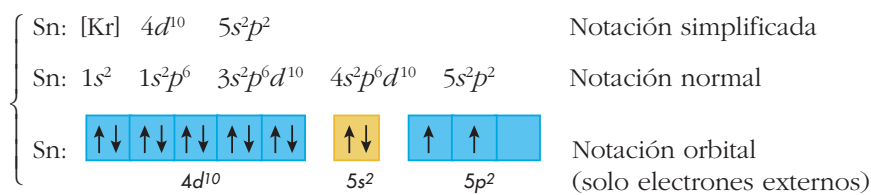
4. ¿Por qué los orbitales d no aparecen hasta el tercer nivel energético y los f hasta el cuarto?

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

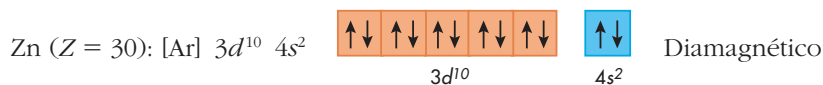
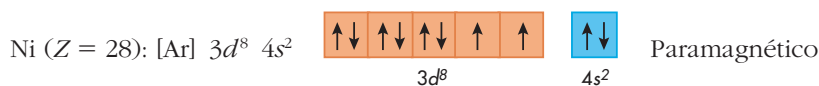
5. Escribe con notación orbital la configuración electrónica del átomo de sodio en su primer estado excitado.



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



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



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

8. A la vista de la figura 16 y sin utilizar datos de números atómicos, escribe la configuración electrónica del estado fundamental de: Mg; Ag; Se; Pb.

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

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

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

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

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

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

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

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

12. ¿Por qué en la tabla 9 no aparecen valores de determinadas energías de ionización? Por ejemplo, la 3.ª energía de ionización para el átomo de He.

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

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

$E_i(\text{Ca}) < E_i(\text{Cl}) < E_i(\text{F}) < E_i(\text{He})$. La razón de este orden es la tendencia que muestra la figura 20 del texto.

14. A la vista de los valores de la tabla 9, justifica por qué el mayor valor de la 1.ª energía de ionización corresponde al helio.

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

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

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

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

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

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

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

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

2

ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS ÁTOMOS. SISTEMA PERIÓDICO

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES DE FINAL DE UNIDAD

Números cuánticos y orbitales atómicos

1. **¿Qué son los números cuánticos? ¿Cuántos números cuánticos son necesarios para describir cualquier orbital atómico? ¿Y para describir un electrón?**

Los números cuánticos son números enteros o semienteros que definen la función de onda propia de cada electrón. Para describir un orbital atómico, son necesarios tres, y para un electrón atómico se necesitan cuatro: los tres orbitales y el espín.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

Configuraciones electrónicas

- 13. Un isótopo de yodo, $Z = 53$, tiene 127 de número másico: a) ¿cuántas partículas subatómicas tiene y cómo se distribuyen en el átomo?. b) Escribe la configuración electrónica del estado fundamental para un átomo de dicho isótopo.**

a) En el núcleo tiene $53p^+$ y $127 - 53 = 74 n$. En la corteza tiene $53e^-$, si el átomo es neutro. b) La configuración electrónica en el estado fundamental es:



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

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

- 15. ¿Qué queremos decir cuando hablamos de la capa de valencia de un átomo? ¿Cuántos electrones tiene la capa de valencia de: a) boro; b) aluminio; c) un halógeno; d) sodio?**

La capa de valencia agrupa a los electrones más externos del átomo; es decir, a los de mayor energía. Son los responsables de las propiedades químicas de los elementos.

a) En el boro hay 3. b) En el aluminio también hay 3. c) En un halógeno hay 7. d) En el sodio hay un electrón de valencia.

- 16. Escribe las configuraciones electrónicas del estado fundamental de las siguientes especies: Al, Al^{3+} , S^{2-} , Ag, Zn, Cd^{2+} , Br, Cu^+ , Cu^{2+} y Rb.**

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

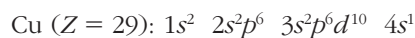
- 17. Razona si las siguientes configuraciones electrónicas, todas ellas para átomos neutros, corresponden al estado fundamental, a un estado excitado o si no son posibles: a) $2s^1$; b) $1s^3 2s^1 p^1$; c) $1s^2 2s^1 p^1$; d) $1s^2 2s^1 p^6 3s^2 d^2$.**

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

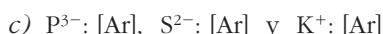
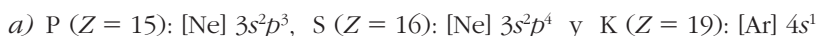
- 18. El ion dpositivo de un elemento dado tiene la siguiente configuración electrónica: $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^9$.**

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

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

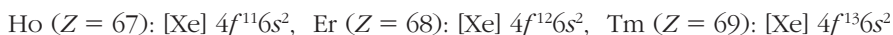
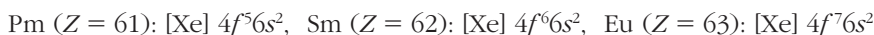
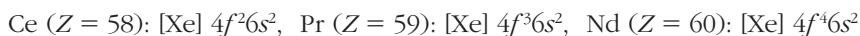


19. Dados los elementos fósforo, azufre y potasio, escribe para cada uno de ellos la configuración electrónica en notación simplificada de: a) su estado fundamental; b) el primer estado excitado; c) el ion más estable.



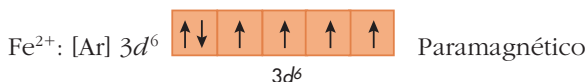
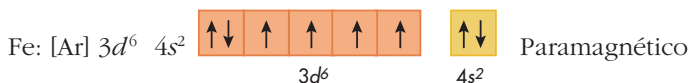
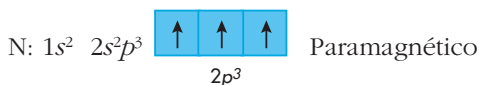
NOTA: La elección del primer excitado es difícil. En general, debe obtenerse a partir de los correspondientes espectros atómicos.

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



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

21. Escribe la configuración electrónica del estado fundamental de las siguientes especies: N, N^{3-} , Cl^- , K^+ , Fe, Fe^{3+} . Indica cuáles de dichas especies son diamagnéticas y cuáles paramagnéticas.



Sistema Periódico

22. A partir del Sistema Periódico, indica la valencia iónica más frecuente de los siguientes elementos: F, Cs, Cu, Ne, Al, Pb, S, Sr.

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

23. Utilizando el Sistema Periódico, identifica:

- a) Un elemento con propiedades químicas parecidas a las del estaño.**
- b) El halógeno del período tercero.**
- c) Un metal con configuración electrónica de la última capa $6s^1$.**
- d) El elemento del cuarto período que pertenece al grupo 17.**

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

24. Los elementos X, Y, Z, al combinarse con el cloro, forman, respectivamente, los siguientes cloruros: XCl_3 , YCl_4 , ZCl . ¿En qué grupo o grupos del Sistema Periódico es posible encontrar los elementos citados?

El elemento X puede ser un metal de transición, un metal de transición interna, un elemento del grupo 13 o un elemento del grupo 15. El elemento Y puede ser un metal de transición o del grupo 14. El elemento Z es un metal (alcalino o de transición) o un halógeno (grupo 17).

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

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

Propiedades periódicas

26. Razona la veracidad o la falsedad de las siguientes proposiciones:

- a) Los isótopos 23 y 24 del sodio tienen propiedades químicas parecidas.**
- b) Las especies Na^+ y Na del isótopo 23 del sodio tienen propiedades parecidas.**
- c) El isótopo 24 del sodio tiene mayor número másico que el isótopo 23, luego su radio atómico también será mayor.**

- a) Verdadero. Las propiedades químicas dependen de los electrones de valencia.
- b) Falso. Sus propiedades químicas son muy diferentes (sin embargo, sus propiedades nucleares son idénticas).
- c) Falso. El radio atómico depende de la corteza eléctrica. Como la carga del núcleo es igual y poseen los mismos electrones, los radios atómicos son iguales.

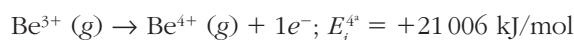
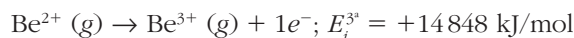
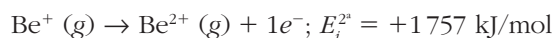
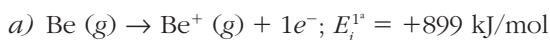
27. ¿Por qué no se dispone de valores tabulados de radios covalentes para los gases nobles?

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

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

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

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



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

29. Utilizando los datos necesarios de la tabla 9, calcula la energía necesaria para convertir 2,00 g de átomos de Li en estado gaseoso, en iones Li^+ .

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Generales a toda la unidad

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

a) ¿Qué clase de elemento es?

b) ¿En qué grupo y período se encontrará?

c) Escribe la posible configuración electrónica de dicho elemento.

a) El electrón corresponde a un orbital $4s$. Por tanto, puede tratarse de K (metal alcalino) o de Ca (metal alcalinotérreo). En los otros apartados, supondremos que corresponde al K.

b) Pertenece al cuarto período ($n = 4$) y al grupo 1 (o IA).

c) K ($Z = 19$): $[\text{Ar}] 4s^1$

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


a) Sus configuraciones electrónicas, utilizando la notación orbital y la notación simplificada.

b) Una posible combinación de números cuánticos para su electrón diferenciador.

c) La valencia iónica más probable.

d) La clase de elemento que es: representativo, de transición, gas noble, etc.

a) X ($Z = 20$): $[\text{Ar}] 4s^2$, 

Y ($Z = 35$): $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^5$, 

b) Para X, $(4, 0, 0, 1/2)$, y para Y, $(4, 1, 0, 1/2)$

c) Para X, $+2$, y para Y, -1

d) Ambos son representativos, X es un metal alcalinotérreo e Y es un halógeno.

36. Escribe para cada uno de los iones F^- , Ne^+ y O^{2-} la configuración electrónica de su estado fundamental. ¿Cuál de ellos presentará mayor radio iónico?

F^- : $1s^2 2s^2 2p^6$; Ne^+ : $1s^2 2s^2 2p^5$; O^{2-} : $1s^2 2s^2 2p^6$. El O^{2-} tiene el mayor radio iónico, porque posee la menor carga nuclear y un número de electrones no inferior al de los otros iones.

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

a) Indica de qué elementos se trata.

b) Justifica cuál de ellos tendrá mayor carácter metálico.

c) ¿Sería posible la existencia del ion Ar^+ en un compuesto químico?

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

3

ENLACE QUÍMICO

SOLUCIONES A LAS CUESTIONES DE INICIACIÓN

1. **¿Qué queremos reflejar cuando decimos que el agua es una sustancia molecular y, sin embargo, el hierro no? ¿Es que el agua no está formada por átomos?**

Toda la materia está formada por átomos. Sin embargo, mientras que algunas sustancias, como los metales, tienen como unidad fundamental el propio átomo, otras, como las sustancias covalentes, tienen la molécula (que a su vez es una asociación de átomos).

2. **Si queremos evaporar agua, tenemos que calentarla; es decir, comunicarle energía para: a) romper los enlaces O—H de las moléculas; b) separar los electrones del núcleo; c) romper las uniones entre las moléculas de agua; d) ninguna es correcta.**

La respuesta correcta es c); es decir, romper las uniones entre las moléculas (fuerzas intermoleculares).

3. **Comenta si la siguiente afirmación es o no correcta: “Como el cloruro de sodio es una sustancia formada por iones; esto es, partículas cargadas eléctricamente, el NaCl es un sólido que conducirá la corriente eléctrica”.**

Es incorrecta. La conductividad eléctrica va asociada al hecho de que, ante una diferencia de potencial eléctrico, exista movimiento de cargas. Pero como en un sólido iónico las cargas; es decir, los iones, están firmemente sujetos en la red cristalina, dicha movilidad no será posible.

4. **¿Por qué algunas sustancias iónicas son muy solubles en agua y, sin embargo, otras lo son muy poco?**

El proceso de solubilización requiere romper la estructura cristalina, que depende de la energía reticular. Por tanto, sustancias iónicas con alto valor de dicha magnitud serán poco solubles en agua.

3

ENLACE QUÍMICO

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES PROPUESTAS EN EL INTERIOR DE LA UNIDAD

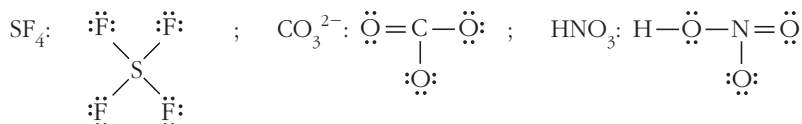
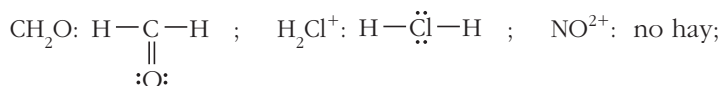
1. ¿Cuántos electrones hay que añadir o quitar a la suma de los de valencia de los átomos implicados para escribir las fórmulas de Lewis de las especies CO_2 , CO_3^{2-} , NO_2^+ , NH_3 y PO_4^{3-} ?

CO_2 : $0e^-$; CO_3^{2-} : añadir $2e^-$; NO_2^+ : quitar $1e^-$; NH_3 : $0e^-$ y PO_4^{3-} : añadir $3e^-$

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

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

3. Escribe fórmulas de Lewis que cumplan la regla del octeto para las especies: CH_2O , H_2Cl^+ , NO_2^+ , SF_4 , CO_3^{2-} y HNO_3 .



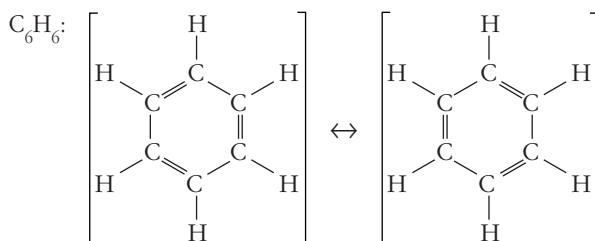
4. ¿Por qué se elige el nitrógeno como átomo central en el NO_2^- ?

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

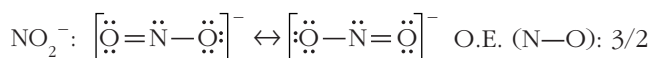
5. Explica el concepto de orden de enlace fraccionario.

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

6. Escribe las estructuras resonantes y obtén el orden de enlace en las especies: C_6H_6 y NO_2^- .



O.E. (C—C): $3/2$ y O.E. (H—C): 1



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

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

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

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

9. La molécula de agua se forma en el proceso: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ mediante enlace covalente coordinado. ¿Significa esto que los dos enlaces O—H del agua no son idénticos?

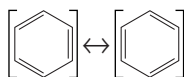
No. Una vez formado, un enlace dativo no es diferenciable de uno covalente ordinario. Los dos enlaces O—H del agua son idénticos.

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

15. Ordena razonadamente el punto de fusión de los compuestos iónicos: LiF, MgO, KF, CaS y CaCl₂.

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



NOTA: En la práctica, CaCl₂ tiene un p.f. anormalmente bajo, menor que LiF y KF.

16. ¿Cuáles de las siguientes sustancias se disuelven en agua: SiO₂, NaBr, Hg, CaCl₂?

SiO₂: cristal covalente. No se disuelve.

NaBr: sólido iónico. Sí se disuelve.

Hg: metal. No se disuelve.

CaCl₂: sólido iónico. Sí se disuelve.

17. Indica cuáles de estos sólidos son conductores eléctricos: NaCl, C (diamante), Cu, Al₂O₃, Pb y C (grafito).

NaCl: sólido iónico. No conduce.

Cu: metal. Sí conduce.

Al₂O₃: cristal covalente. No conduce.

Pb: metal. Sí conduce.

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

3

ENLACE QUÍMICO

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES DE FINAL DE UNIDAD

Teoría de Lewis. Regla del octeto

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

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

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

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

a) K y Br ; b) Mg y Cl ; c) Ca y O ; d) Al y F

a) $\text{K}\cdot + \cdot\ddot{\text{B}}\text{r}: \rightarrow [\text{K}]^+ [\text{:}\ddot{\text{B}}\text{r}:]^-$; b) $:\ddot{\text{C}}\text{l}: + \cdot\text{Mg}\cdot + \cdot\ddot{\text{C}}\text{l}: \rightarrow [\text{:}\ddot{\text{C}}\text{l}:]^- [\text{Mg}]^{2+} [\text{:}\ddot{\text{C}}\text{l}:]^-$;

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

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

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

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

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

a) HNO_2 ; b) N_2O ; c) NH_4^+ ; d) SO_4^{2-} ; e) AlCl_3

a) HNO_2 : $1 + 5 + 2 \times 6 = 18$; b) N_2O : $2 \times 5 + 6 = 16$; c) NH_4^+ : $5 + 4 \times 1 - 1 = 8$;

d) SO_4^{2-} : $6 + 4 \times 6 - 2 = 28$; e) AlCl_3 : $3 + 3 \times 7 = 24$

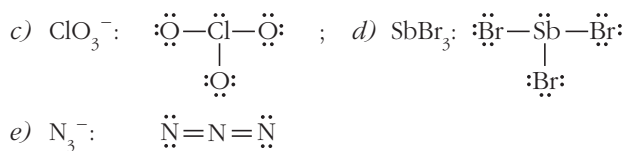
5. Por medio de símbolos de Lewis, muestra cómo se unen los átomos para formar los compuestos PH_3 , CO_2 y HCN .

PH_3 : $\text{H}:\ddot{\text{P}}:\text{H}$; CO_2 : $\ddot{\text{O}}::\text{C}::\ddot{\text{O}}$; HCN : $\text{H}:\text{C}::\text{N}$
 H

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

a) PHO_3^{2-} ; b) COF_2 ; c) ClO_3^- ; d) SbBr_3 ; e) N_3^-

a) PHO_3^{2-} : $:\ddot{\text{O}}:$
 $|\ddot{\text{O}}-\text{P}-\ddot{\text{O}}:$
 $|\text{H}$; b) COF_2 : $:\ddot{\text{F}}-\text{C}-\ddot{\text{F}}:$
 $||$
 $:\text{O}:$



7. Explica de forma razonada la validez de la siguiente frase: “La estructura de Lewis nos muestra la forma geométrica molecular”.

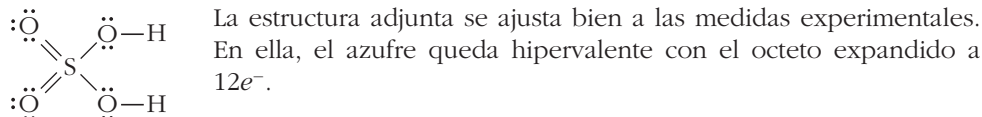
Es gravemente incorrecta. La teoría de Lewis indica la estructura interna de la molécula; es decir, el esqueleto, pero no da ninguna información geométrica.

Excepciones a la regla del octeto

8. ¿Por qué las moléculas de la química orgánica se suelen representar muy bien con fórmulas de Lewis que cumplen la regla del octeto?

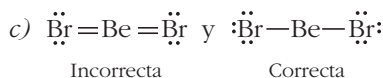
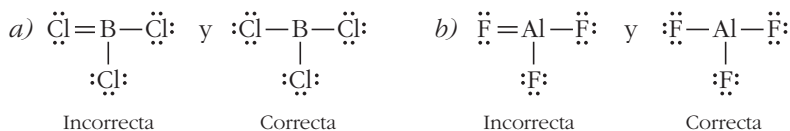
Porque los átomos básicos pertenecen a elementos de los períodos primero y segundo: H, C, N y O.

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



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

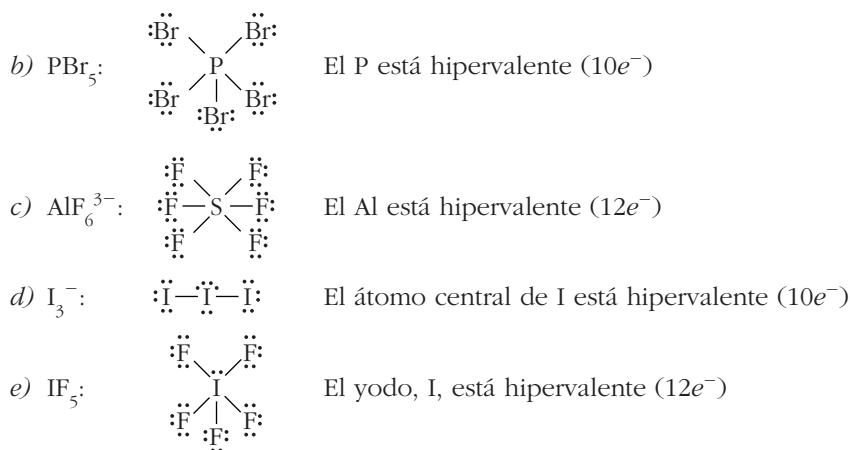
a) BCl_3 ; b) AlF_3 ; c) BeBr_2



11. Escribe estructuras de Lewis e identifica, en cada caso, al átomo con octeto expandido en:

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



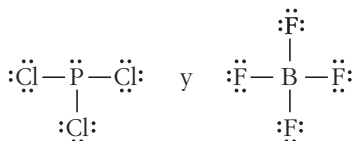


12. ¿Cuál o cuáles de las siguientes moléculas no pueden existir? ¿Por qué?:

a) PCl_3 ; b) NF_5 ; c) BCl_4 ; d) BF_4^-

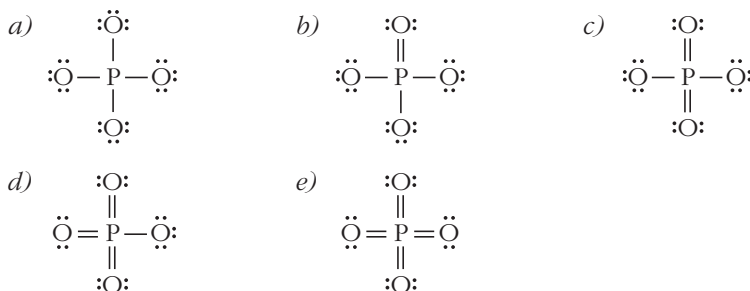
b) NF_5 : El nitrógeno no puede quedar hipervalente, así que esa molécula no existe.
 c) BCl_4 : Tiene un número impar de electrones y, en general, esas moléculas son inestables.

PCl_3 y BF_4^- son especies correctas:



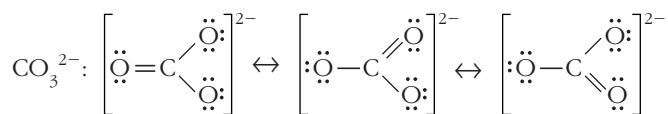
13. Escribe todas las fórmulas de Lewis posibles para el ion fosfato, permitiendo que el fósforo tenga el octeto expandido.

Como el fósforo puede ser hipervalente, son posibles las siguientes estructuras para el ion fosfato, PO_4^{3-} .



Resonancia

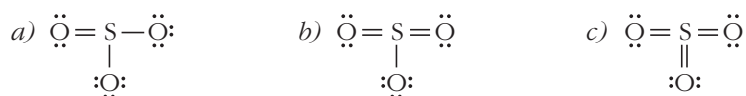
14. Escribe las tres fórmulas resonantes del ion carbonato, CO_3^{2-} , y calcula el orden de cada enlace C—O.



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

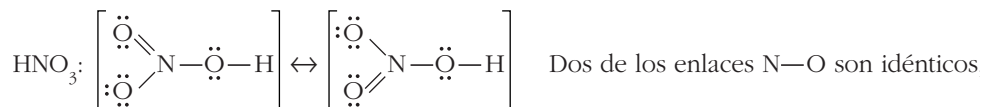
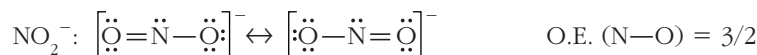
- 15. Como el azufre puede ser hipervalente, son posibles varias fórmulas de Lewis para el SO_3 . Escríbelas todas y razona cuál es la óptima, sabiendo que se trata de la única para la cual no hay resonancia.**

Las posibles estructuras para el SO_3 son:



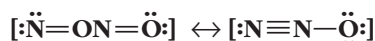
La óptima es la c), que es la única que no presenta resonancia.

- 16. Escribe las fórmulas resonantes para las especies NO_2^- y HNO_3 . ¿Cuál es el orden de cada enlace?**



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

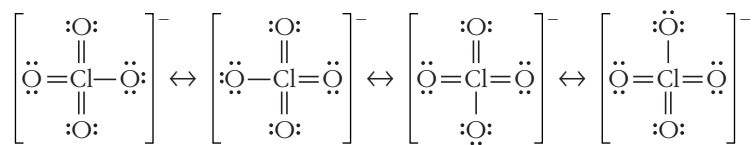
- 17. El óxido nitroso, N_2O , se emplea como anestésico. Su estructura de Lewis óptima es:**



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

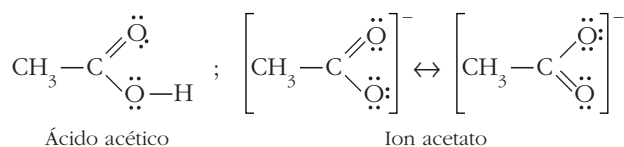
Sí, es una resonancia especial, porque las dos estructuras resonantes no son equivalentes; por tanto, no tienen por qué contribuir por igual al híbrido de resonancia final. El enlace N—N es intermedio del doble y el triple, y el enlace N—O es intermedio del simple y el doble. La fórmula resonante $[\ddot{\text{N}}-\text{N}\equiv\text{O}]$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

- 18. Para el ion perclorato, ClO_4^- , se sabe que la mejor estructura de Lewis es la que contiene tres enlaces dobles Cl=O. Esta estructura es aceptable, porque el cloro puede tener octeto expandido. Escríbela, junto con sus posibles formas resonantes, y razona si todos los enlaces Cl—O serán idénticos. En cualquier caso, ¿cuál es el orden de dichos enlaces?**



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

19. En la molécula de ácido acético, CH_3COOH , los enlaces C—O no son iguales; sin embargo, esos mismos enlaces sí son idénticos en el ion acetato, CH_3COO^- . Escribe las fórmulas de Lewis de ambas especies y justifica este comportamiento. ¿Cuál es el orden de los enlaces C—O en cada caso?



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

20. Demuestra, por medio de la resonancia, que las estructuras de Lewis para el CO_2 :



son realmente idénticas.

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

Enlace covalente

21. Según la TOM, la molécula He_2 no existe, ya que los electrones se repartirían entre el OM enlazante (favorable) y el OM antienlazante (desfavorable), y el efecto total no produciría enlace. Pero ¿podrían existir las especies HHe , HHe^+ , He_2^+ y He_2^{2+} ? ¿Cuáles serían más estables?

Las especies HHe^+ y He_2^{2+} tienen un enlace covalente simple, porque comparten un par de electrones en el orbital molecular enlazante y ninguno en el antienlazante. En las especies HHe y He_2^+ , hay $1e^-$ en el OM antienlazante, y el orden de enlace es solo 1/2. Por tanto, las especies HHe^+ y He_2^{2+} serán más estables.

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

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

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

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

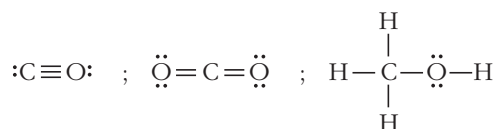
El P puede ser hipervalente, porque es un elemento del tercer período: tiene covalencias 3 y 5. El N, elemento del segundo período, solo tiene covalencia 3.

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

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

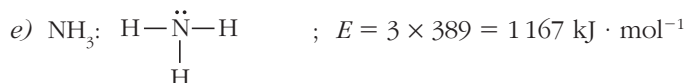
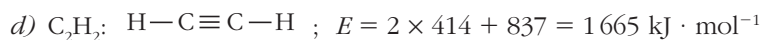
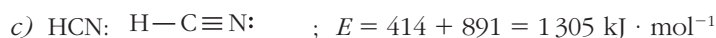
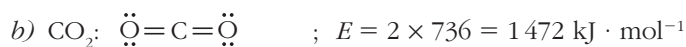
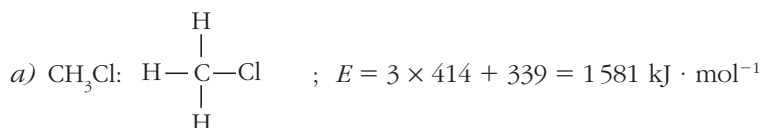
25. Tomando como referencia la actividad 14, razona si los enlaces C—O del ion carbonato, CO_3^{2-} , son más largos o más cortos que los presentes en las moléculas de CO, CO_2 y CH_3OH .

Las fórmulas de Lewis de CO, CO_2 y CH_3OH son, respectivamente:



Como en el ion carbonato, CO_3^{2-} , los enlaces tienen un orden de $4/3$, los enlaces C—O del carbonato son más cortos que el enlace C—O del metanol, pero más largos que los enlaces C—O del CO y del CO_2 .

26. Determina, consultando la tabla 2, la energía necesaria para romper todos los enlaces presentes en las moléculas: a) CH_3Cl ; b) CO_2 ; c) HCN; d) C_2H_2 ; e) NH_3 .



27. Las moléculas de H_2O_2 (fig. 5 del texto), O_2 y O_3 , presentan enlace O—O.

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

Las estructuras de Lewis de H_2O_2 , O_2 y O_3 son, respectivamente:

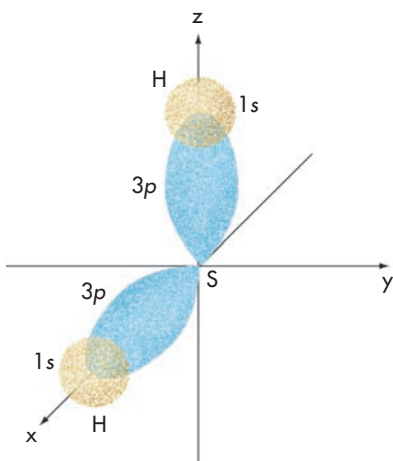
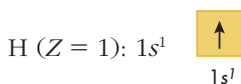
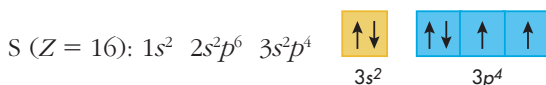


Por tanto, los O.E. para O—O son: 1 (H_2O_2), 2 (O_2) y 3/2 (O_3).

El enlace O—O más largo es el del H_2O_2 , luego el del O_3 , y el más corto, el del O_2 .

28. Representa gráficamente la formación de la molécula de H_2S por solapamiento de los orbitales atómicos del azufre y del hidrógeno.

¿Qué simetría tienen los enlaces formados?

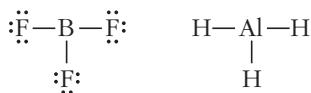


Los dos enlaces son de tipo σ , debido al solapamiento frontal de dos orbitales $3p$ semilleros del azufre con sendos orbitales $1s$ de átomos de hidrógeno.

29. Explica por qué las moléculas de BF_3 , AlH_3 y similares muestran una gran tendencia a formar enlaces covalentes coordinados. ¿Cuál es su papel en la unión: donantes o aceptores del par de electrones?

Propón moléculas con las que se puedan enlazar.

En este tipo de moléculas, el átomo central queda hipovalente:



Los átomos hipovalentes pueden aceptar pares de electrones y formar enlaces covalentes dativos o coordinados. Las especies con las que pueden formar estos enlaces han de ser donantes de pares de e^- , como: NH_3 y $\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$.

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

Utilizando la tabla 10 de la unidad 2, obtenemos:

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

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

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

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

que en Debyes se convierte en:

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

Enlaces iónico y metálico

32. Calcula la energía que se desprende cuando se forma un mol de pares iónicos Na⁺F⁻ (g) a partir de los átomos neutros aislados empleando los siguientes datos:

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

Tomamos como referencia la figura 11 del texto.

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

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

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

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

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

Sustituimos en unidades del S.I. y queda:

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

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

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

La energía pedida es:

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

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

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

a) NaF y KF ; b) MgO y MgCl₂ ; c) CaO y CsI

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

a) KF < NaF ; b) MgCl₂ < MgO ; c) CsI < CaO

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

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

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

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

35. Los radios iónicos del Ca²⁺ y el O²⁻ son 99 pm y 140 pm, respectivamente.

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

Como el cociente $r_+/r_- = 99/140 = 0,707$, el tipo de red iónica será como la del NaCl (véase figura 13 del texto). En este tipo de red, el índice de coordinación es 6:6.

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

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

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

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

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

Propiedades de las sustancias

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

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

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

Los átomos de oxígeno y flúor se unen por enlace covalente para dar moléculas, O_2 y F_2 ; por tanto, en condiciones normales son gases.

El litio forma compuestos iónicos tanto con O como con F, de fórmulas empíricas Li_2O y LiF . Son sólidos en condiciones normales.

El flúor y el oxígeno forman moléculas del tipo OF_2 ; esta sustancia molecular es gaseosa en condiciones normales.

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

Esto es debido a dos razones:

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

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

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

41. ¿Cuáles de los sólidos, Sn, SiO_2 , NaCl, y Al, son conductores? ¿Y si están fundidos?

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

42. Ordena de forma creciente, según su dureza, las siguientes sustancias: Mg, SiO_2 (cuarzo), KCl y C (diamante).

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

4

MOLÉCULAS Y FUERZAS INTERMOLECULARES

SOLUCIONES A LAS CUESTIONES DE INICIACIÓN

1. **¿Qué podríamos decir frente a la siguiente afirmación: “Las moléculas son entidades muy pequeñas; por tanto, no se las puede representar mediante una determinada figura geométrica”?**

Que es falsa. Los núcleos de los átomos que forman una molécula dada se disponen espacialmente adoptando una determinada geometría.

2. **Razona la veracidad de las siguientes afirmaciones: a) Como el enlace covalente es un tipo de unión muy intensa, todas las sustancias moleculares covalentes serán sólidos de altos puntos de fusión y de ebullición. b) “El enlace de hidrógeno es un enlace químico propiamente dicho; es decir, se comparten pares de electrones entre el átomo de H de una molécula y otro átomo de la molécula vecina”.**

a) En principio, es falsa. Solo en el caso de algunas sustancias, como el carbono o el dióxido de silicio, dicha afirmación es verdadera. En el resto de los casos (la gran mayoría de las sustancias con enlace covalente), las uniones entre las “unidades fundamentales” o moléculas, que son las que determinan los puntos de fusión y de ebullición, son, en general débiles, por lo que dichas magnitudes tendrán valores bajos de los puntos de fusión y de ebullición.

b) En algunos casos podemos considerarla verdadera. El enlace de hidrógeno se produce por la fuerte atracción entre un átomo de H y el par de electrones no enlazantes de otro átomo pequeño y muy electronegativo de otra molécula vecina (F, O y N).

3. **¿Cómo es posible que el agua, una sustancia covalente, sea “muy polar”?**

Porque, al existir uniones entre átomos de muy diferente electronegatividad, se crean dipolos eléctricos que se refuerzan entre sí. El resultado es un momento dipolar neto.

4

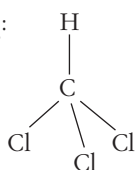
MOLÉCULAS Y FUERZAS INTERMOLECULARES

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES PROPUESTAS EN EL INTERIOR DE LA UNIDAD

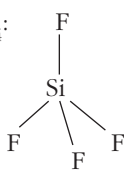
1. ¿Por qué en la tabla 1 no hemos hecho mención a moléculas del tipo AB?

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

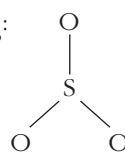
2. Predice la geometría de las siguientes moléculas o iones a partir del modelo RPECV: CHCl_3 ; SiF_4 ; SO_3 ; CO_3^{2-} .



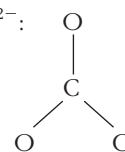
Tetraédrica



Tetraédrica



Plana trigonal

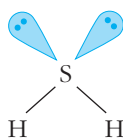


Plana trigonal

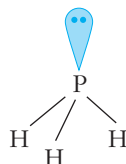
3. Una forma de predecir la geometría de una molécula es compararla con otra isoelectrónica de geometría conocida. Según esto, y a la vista de las dos actividades anteriores, ¿qué geometría es de esperar que presente el ion SiO_3^{2-} ?

El ion SiO_3^{2-} es isoelectrónico, en lo referente a electrones de valencia, con el ion carbonato, CO_3^{2-} ; por tanto, la geometría es plana trigonal.

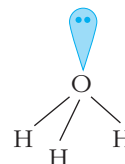
4. Predice la geometría de las siguientes moléculas o iones a partir del modelo RPECV: H_2S ; PH_3 ; H_3O^+ .



Angular



Pirámide trigonal



Pirámide trigonal

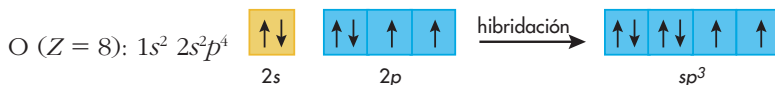
5. Expón brevemente las analogías y las diferencias entre el método RPECV y la teoría de hibridación.

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

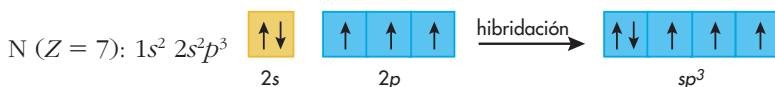
En general, se puede decir que el método RPECV permite hacer predicciones aproximadas, y que la teoría de la hibridación se ocupa, más bien, de encontrar justificaciones teóricas a la geometría ya conocida.

6. Explica el tipo de hibridación propuesto para el átomo central en las moléculas de H_2O ; NH_3 ; PF_3 ; HgCl_2 .

H_2O : La fórmula de Lewis es $\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$. Como el átomo central tiene cuatro pares de electrones (dos enlazados y dos no enlazados), la hibridación propuesta es sp^3 :

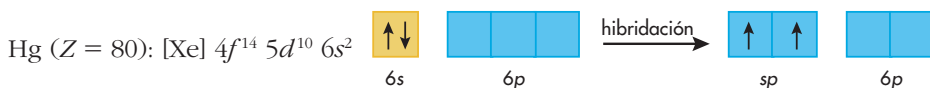


NH_3 : La fórmula de Lewis es $\text{H}-\ddot{\text{N}}-\text{H}$. También se propone hibridación sp^3 :



PF_3 : La situación es análoga al NH_3 ; por tanto, hibridación sp^3 .

HgCl_2 : La fórmula de Lewis es $:\ddot{\text{Cl}}-\text{Hg}-\ddot{\text{Cl}}:$, que no cumple la regla del octeto, porque el mercurio es un metal de transición. Se propone hibridación sp :



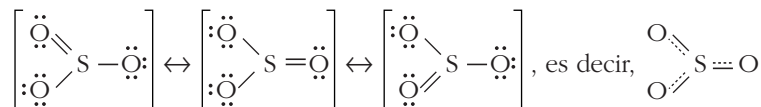
7. ¿Cómo se puede justificar, a partir de la teoría de hibridación, la distinta estructura del C diamante y la del C grafito?

En el diamante, cada carbono emplea hibridación sp^3 y se une a otros cuatro carbonos con geometría de tipo tetraédrico (véase figura 19 de la unidad 3 del texto).

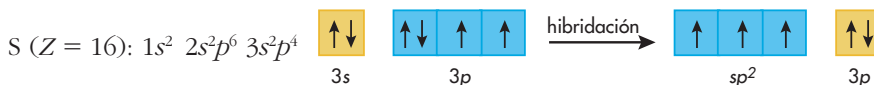
En el caso del grafito, cada carbono emplea hibridación sp^2 y se une a tres carbonos, dando lugar a capas planas de átomos de carbono. Estas láminas están débilmente unidas entre sí y se deslizan fácilmente.

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

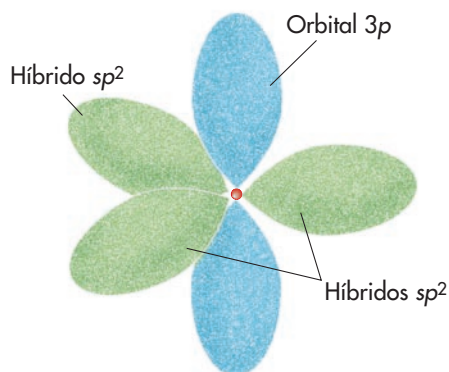
La fórmula de Lewis para el SO_3 que cumple la regla del octeto es:



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

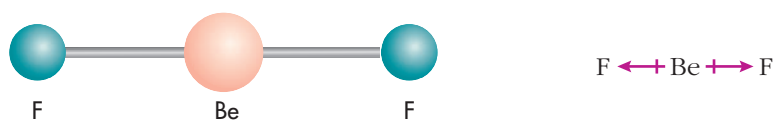


Los híbridos sp^2 forman enlaces σ con los átomos de oxígeno. El par de electrones del orbital $3p$ sin hibridar forma un enlace π deslocalizado a los cuatro átomos con orbitales p vacíos de los oxígenos:

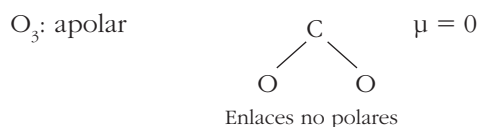
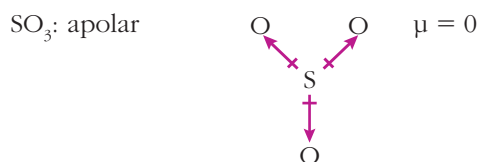


9. Explica por qué la molécula BeF_2 , a pesar de tener dos enlaces $\text{Be}-\text{F}$ muy polarizados, es apolar.

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



10. Predice la polaridad de las siguientes moléculas: SO_2 , SO_3 , CS_2 , HCN , O_3 .



Los valores experimentales del momento dipolar, μ , confirman las predicciones: SO_2 (1,63 D), SO_3 (0D), CS_2 (0D), HCN (2,99 D), O_3 (0D).

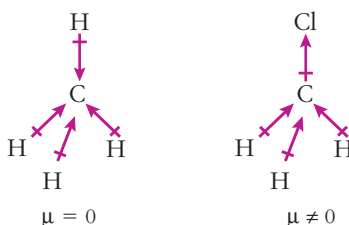
11. La molécula de CO_2 no presenta momento dipolar y, sin embargo, la de SO_2 , sí. ¿Cómo se puede justificar este aspecto cuando ambas moléculas responden a la misma fórmula molecular XO_2 ?

La molécula de CO_2 es lineal, y los fuertes momentos dipolares de cada enlace se anulan entre sí. La molécula de SO_2 es angular, y los enlaces polares refuerzan su efecto:



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

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



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

a) Br_2 o ICl

b) CH_4 o C_2H_6

c) CH_3F o CH_3Cl

a) Ambas sustancias tienen masas moleculares similares, pero el Br_2 es apolar y las moléculas ICl son polares; por tanto, p.e. (ICl) > p.e. (Br_2).

b) Son moléculas apolares, pero la masa molecular de C_2H_6 es mayor; por tanto, p.e. (C_2H_6) > p.e. (CH_4).

c) Ambas son moléculas polares, pero de distinto tamaño. La diferencia de masas moleculares, 34 frente a 50,5, hace que p.e. (CH_3Cl) > p.e. (CH_3F).

14. Dadas las siguientes sustancias, NO ; CCl_4 ; C_8H_{18} :

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

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

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

Las moléculas CCl_4 y C_8H_{18} son apolares: fuerzas de dispersión o de London.

b) Como las moléculas NO son pequeñas, el estado de agregación será gaseoso, aunque el punto de ebullición es superior al de N₂ y O₂, por la ligera polaridad de las moléculas de NO.

CCl₄ y C₈H₁₈ son líquidos, ya que tienen masas moleculares lo suficientemente grandes, 154 y 114, como para generar fuerzas de dispersión relativamente intensas.

15. Disponemos de una sustancia que puede ser nitrógeno, N₂ o triyodometano, CHI₃. Sabiendo que en condiciones ambientales es un sólido, justifica de qué sustancia se trata.

Tiene que ser CHI₃. El nitrógeno, N₂, tiene moléculas pequeñas y apolares, así que su punto de fusión es muy bajo (-210 °C). El triyodometano, CHI₃, tiene moléculas grandes y polares de alto punto de fusión (+119 °C).

16. De las siguientes sustancias, cuáles pueden formar enlace de hidrógeno: CH₄; CH₃-CH₂OH; HBr; (CH₃)₃N.

CH₄: no. Carece de H unido a N, O o F.

CH₃CH₂OH: sí. Tiene H unido a O y, además, los átomos de oxígeno presentan pares de electrones solitarios, CH₃CH₂- $\ddot{\text{O}}$ -H.

HBr: no. Carece de H apto.

(CH₃)₃N: no. Carece de H apto, aunque el nitrógeno tiene electrones solitarios.

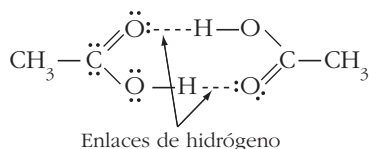
17. Razona qué sustancia tendrá el punto de ebullición más alto, el agua o el sulfuro de hidrógeno.

El agua tiene un punto de ebullición muy superior, 100 °C, frente a -60 °C, porque sus moléculas forman enlaces de hidrógeno.

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

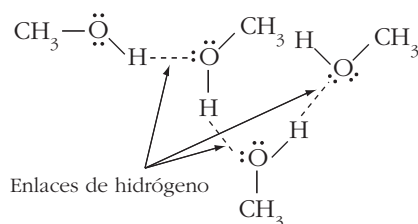
18. ¿Por qué forma dímeros el ácido acético, CH₃-COOH, y, sin embargo, no los forma la acetona, (CH₃)₂CO?

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



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

19. Dibuja un esquema en la formación de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de metanol, CH₃OH.



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

El yodo, I_2 , casi no se disuelve en agua porque tiene moléculas apolares, pero se disuelve muy bien en CCl_4 , cuyas moléculas son también apolares.

21. Justifica por qué el metanol, CH_3OH , es totalmente soluble en agua y, sin embargo, el *n*-pentanol, $CH_3(CH_2)_3CH_2OH$, no lo es. ¿Se disolverán ambos en acetona?

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

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

4

MOLÉCULAS Y FUERZAS INTERMOLECULARES

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES DE FINAL DE UNIDAD

Método RPECV e hibridación

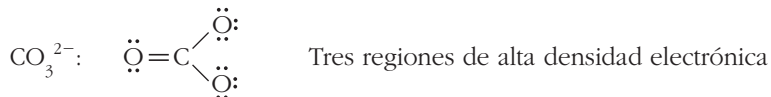
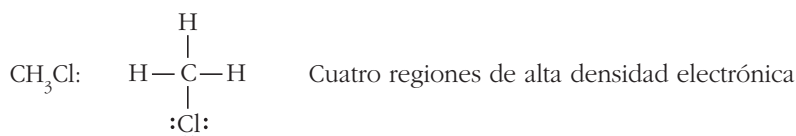
1. Las nubes electrónicas que se dibujan en torno al átomo central en el método RPECV, ¿son una representación de sus orbitales atómicos? ¿Y moleculares?

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

2. ¿Puede ser lineal una molécula tetratómica? ¿Se conoce algún caso?

Sí puede ser lineal, aunque no es frecuente. La mayoría de las moléculas tetratómicas en cadena muestran ángulos distintos de 180° ; es decir, una conformación en zigzag. Un ejemplo de molécula lineal es el acetileno, C_2H_2 , de estructura: $H-C\equiv C-H$.

3. Escribe fórmulas de Lewis aceptables para las especies OF_2 , CH_3Cl , H_2Cl^+ y CO_3^{2-} . Indica cuántas regiones de alta densidad electrónica existen en torno al átomo central.



4. Clasifica, por medio de la fórmula general AB_nE_m , las siguientes especies moleculares: a) H_3O^+ ; b) H_2O ; c) PH_3 .

a) H_3O^+ : AB_3E ; b) H_2O : AB_2E_2 ; c) PH_3 : AB_3E

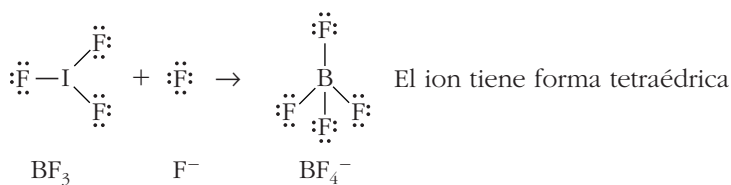
5. Explica, de forma razonada, la validez de la siguiente afirmación: “La forma geométrica de una molécula coincide con la distribución espacial de las nubes electrónicas en torno al átomo central”.

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

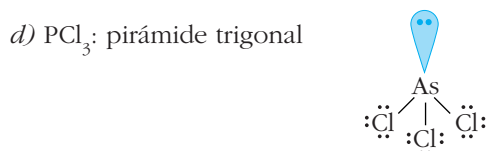
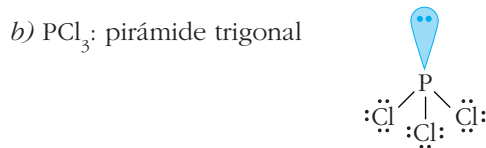
6. ¿Por qué son lineales todas las moléculas diatómicas y no lo son todas las triatómicas?

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

7. La molécula BF₃ es plana. Cuando el átomo central de boro se une a un ion fluoruro por medio de un enlace covalente dativo, se forma el ion molecular BF₄⁻. Muestra el proceso mediante fórmulas de Lewis y obtén la forma geométrica de dicho ion.

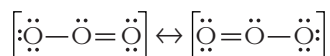


8. Indica la forma geométrica que predice el método RPECV para las moléculas: a) AlCl₃; b) PCl₃; c) BCl₃; d) AsCl₃.



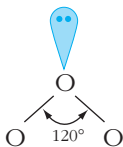
9. El ángulo del enlace O—O—O en el ozono vale 117°. Obtén su forma geométrica por el método RPECV. A partir de la repulsión entre nubes electrónicas de distinto tipo, razona por qué dicho ángulo es algo menor que 120°.

El ozono se representa según:

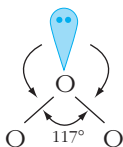


El átomo central tiene tres nubes electrónicas a su alrededor.

El ángulo de enlace debería ser de 120° :

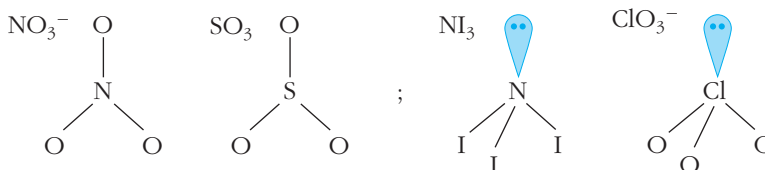


Sin embargo, el par de electrones solitarios ocupa un volumen mayor que los pares enlazados. La estructura se deforma y el ángulo de enlace se cierra:



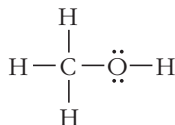
10. Las siguientes especies presentan una forma geométrica similar tomadas en grupos de dos. Encuentra las parejas con geometría idéntica: a) NI_3 ; b) NO_3^- ; c) ClO_3^- ; d) SO_3 .

NO_3^- y SO_3 son de forma plana trigonal; NI_3 y ClO_3^- tienen forma de pirámide trigonal:

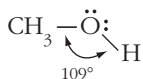


11. El metanol es el alcohol que tiene la fórmula más simple, CH_3OH . A partir de su estructura de Lewis, razona si los núcleos de carbono, oxígeno e hidrógeno (el que está unido al O) están en una misma línea recta ¿Qué átomo conviene tomar como central para aplicar el método RPECV?

La estructura de Lewis del metanol es:



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

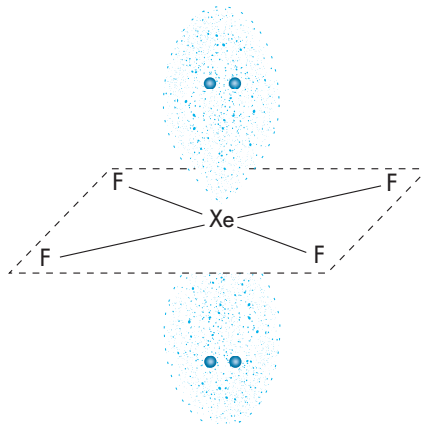
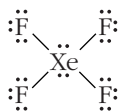


12. El compuesto XeF_4 es uno de los pocos conocidos para los gases nobles.

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

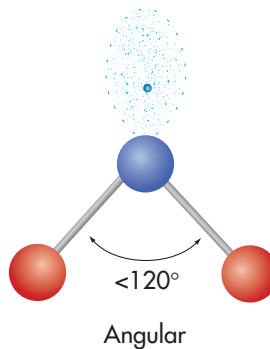
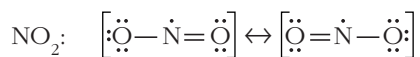
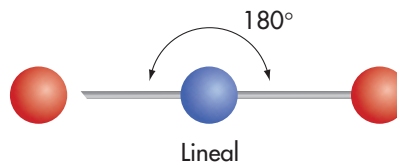
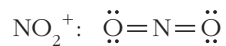
b) Propón una hibridación adecuada para el átomo central.

a) XeF_4 : La molécula es plana rectangular:

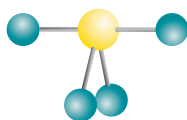


b) La hibridación adecuada para el xenón es de tipo sp^3d^2 .

13. Las especies moleculares NO_2^+ , NO_2 y NO_2^- exhiben fórmulas parecidas. Escribe estructuras de Lewis aceptables para ellas y haz una predicción de cómo variará la forma geométrica al pasar de una a otra.

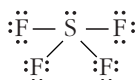


17. La molécula SF₄ tiene la poco frecuente forma de balancín o “sube y baja” de parque infantil, tal como muestra la figura:

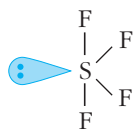


¿Cómo justifica esta geometría el método RPECV? ¿Qué hibridación se propone para el átomo central de azufre en la TEV?

La fórmula de Lewis es:



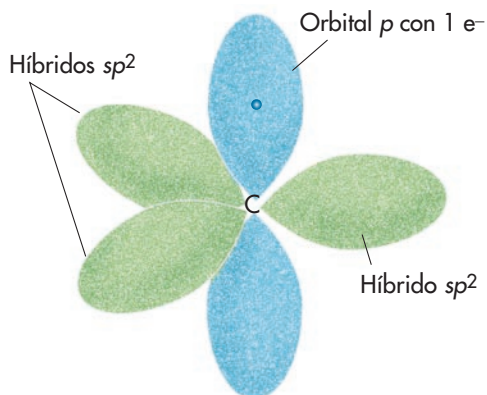
El átomo central de azufre tiene cinco regiones electrónicas a su alrededor, que se distribuyen según una bipirámide triangular. El par solitario ocupa una posición ecuatorial para reducir las repulsiones electrónicas:



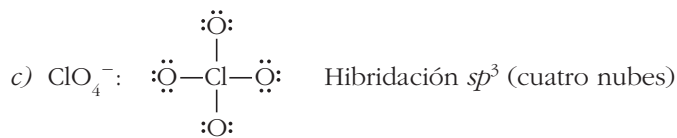
Se propone hibridación sp^3d para el átomo de azufre.

18. En muchos procesos atmosféricos desempeña un papel importante el radical libre metilo $\cdot\text{CH}_3$, que se produce en la combustión incompleta de los hidrocarburos. Propón una hibridación para el átomo central de carbono sabiendo que los ángulos de enlace son de, aproximadamente, 120°. ¿En qué orbital se aloja el electrón solitario?

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



19. Propón hibridaciones para el átomo central (hipervalente en algunos casos) de: a) IF_4^- ; b) XeF_2 ; c) ClO_4^- ; d) I_3^- .



Propiedades de las moléculas

20. Clasifica, de forma razonada, las siguientes especies moleculares como diamagnéticas o paramagnéticas: a) NO; b) CCl_4 ; c) O_2 ; d) NH_3 ; e) $\cdot\text{OH}$.

a) NO: paramagnética; tiene un número impar de electrones.

b) CCl_4 : diamagnética; comportamiento normal.

c) O_2 : paramagnética; es un caso excepcional.

d) NH_3 : diamagnética; comportamiento normal.

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

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

a) IBr; b) BeF_2 ; c) PCl_3 ; d) XeF_4 ; e) CH_2O .

a) IBr: enlace polar, molécula polar.

b) BeF_2 : enlaces polares, molécula apolar.

c) PCl_3 : enlaces polares, molécula apolar.

d) XeF_4 : enlaces polares, molécula apolar.

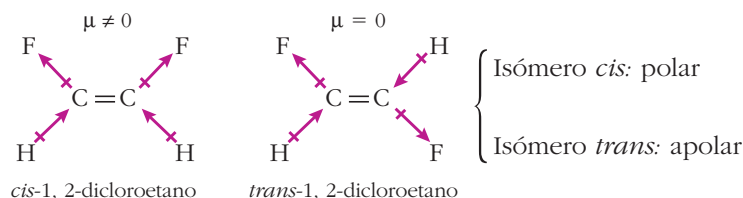
e) CH_2O : enlaces polares, molécula polar.

22. Indica qué moléculas de la serie CH_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 son polares y cuáles apolares.

Apolares: CH_4 y CCl_4 .

Polares: CH_3Cl , CH_2Cl_2 y CHCl_3 .

23. Existen dos isómeros estructurales del compuesto 1,2-difluoroetano. Utilizando las figuras 19 y 20, determina cuál de los isómeros es polar.



Fuerzas intermoleculares

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

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

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

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

25. Ordena las siguientes sustancias de menor a mayor punto de ebullición: N_2 , NO , O_2 .

p.e. (N_2) < p.e. (O_2) < p.e. (NO). N_2 y O_2 son apolares y se ordenan según su tamaño. El NO es ligeramente polar.

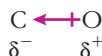
26. Busca en la bibliografía el punto de ebullición de las sustancias CH_4 , SiH_4 , GeH_4 y SnH_4 . Representa gráficamente los valores y justifica la tendencia general de la variación.

CH_4 : $-162\text{ }^\circ\text{C}$; SiH_4 : $-112\text{ }^\circ\text{C}$; GeH_4 : $-88\text{ }^\circ\text{C}$ y SnH_4 : $-52\text{ }^\circ\text{C}$

La representación gráfica se muestra en la figura 26 del texto, donde se observa un aumento continuo y suave del punto de ebullición. Se trata de moléculas apolares, donde solo existen fuerzas de dispersión que aumentan con el tamaño.

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

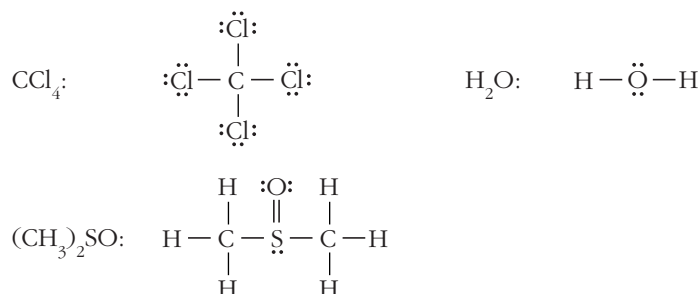
El N_2 es apolar y de CO es algo polar. Por tanto, p.e. (N_2) < p.e. (CO). Conviene destacar que la polaridad de la molécula de CO es pequeña para la diferencia de electronegatividad existente entre el C y el O. Además, el sentido está invertido con respecto a lo previsible; es decir:



28. Justifica la razón por la que el amoníaco, NH₃, es soluble en agua, y, sin embargo, no lo es el metano, CH₄.

El amoníaco es muy soluble en agua. Las moléculas de NH₃ son muy polares y forman enlaces de hidrógeno con el agua. Las moléculas de metano son apolares y no forman enlaces de hidrógeno.

29. El tetracloruro de carbono, CCl₄, el agua, H₂O, y el sulfóxido de dimetilo, (CH₃)₂SO, son tres disolventes muy utilizados. Los momentos dipolares de sus moléculas individuales valen 0 D, 1,86 D y 3,96 D, respectivamente. Escribe sus fórmulas de Lewis y razona cuáles son miscibles con cuáles.



CCl₄ y H₂O no son miscibles. El sulfóxido de dimetilo se mezcla bien con ambos; se trata de un excelente disolvente de amplio espectro, muy usado en la industria.

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

a) LiCl, 610 °C; b) BeCl₂, 415 °C; c) BCl₃, -92,6 °C; d) CCl₄, -23 °C

Deduce qué tipo de sólido está presente en cada caso.

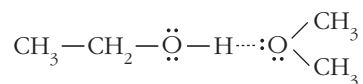
Los cloruros de litio y berilio, LiCl y BeCl₂, tienen carácter de sólidos iónicos. Los cloruros de boro y carbono, BCl₃ y CCl₄, son sólidos moleculares.

31. El CO₂ y el SiO₂ son dos sustancias de fórmula similar correspondientes a elementos del mismo grupo. ¿Por qué sus propiedades físicas son tan diferentes?

El CO₂ es una sustancia molecular que, en condiciones normales, es un gas. El SiO₂ no es una sustancia molecular; en condiciones normales, es un sólido o cristal covalente.

32. La acetona, (CH₃)₂C=O, y el alcohol etílico, CH₃CH₂OH, son dos importantes sustancias orgánicas. ¿Existen enlaces de hidrógeno entre las moléculas cuando cada sustancia está pura? ¿Y cuándo se mezclan?

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



General al enlace químico y fuerzas intermoleculares

- 33** ¿Cuál de los siguientes compuestos es de esperar que tenga el punto de ebullición más alto: el yoduro de potasio, el fluoruro de hidrógeno o el propano, C_3H_8 ? ¿Y el más bajo?

El orden creciente del punto de ebullición es:

$$\text{p.e. } (C_3H_8) < \text{p.e. } (HF) < \text{p.e. } (KI)$$

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

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

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

- a)* Una sustancia de tipo cristal covalente de elevado punto de fusión.
- b)* Una sustancia con puntos de ebullición y de fusión muy bajos.
- c)* Una sustancia que no es conductora en estado sólido, pero sí en estado fundido.
- d)* Una sustancia con enlaces de hidrógeno.
- e)* Una sustancia muy conductora de la corriente eléctrica.

a) Cristal covalente: C (diamante).

b) Puntos de fusión y de ebullición muy bajos: butano.

c) Conductor en estado fundido, pero no en estado sólido: bromuro de potasio.

d) Sustancia con enlace de hidrógeno: HF.

e) Muy buen conductor de la corriente: potasio.

5

ASPECTOS CUANTITATIVOS EN QUÍMICA

SOLUCIONES A LAS CUESTIONES DE INICIACIÓN

1. El butano tiene de fórmula molecular C_4H_{10} . ¿Podríamos “simplificar por dos” y escribir C_2H_5 ? Razona la respuesta.

No. La fórmula molecular indica el número de átomos de cada elemento que componen la unidad fundamental, que denominamos molécula. Es, por tanto, un número fijo para cada sustancia.

2. ¿Por qué no es correcto decir que el cloruro de sodio tiene de fórmula molecular NaCl?

Porque en los compuestos iónicos no podemos aislar una unidad fundamental compuesta por un átomo de Cl y otro de Na. Para dichos compuestos, debemos hablar de fórmula empírica.

3. ¿Qué significa $2 P_4$? a) una molécula de fósforo tetraatómica; b) dos moléculas de fósforo tetraatómico; c) seis átomos de fósforo formando dos moléculas tetraatómicas; d) cuatro átomos de fósforo formando dos moléculas tetraatómicas.

b) Que tenemos dos moléculas de fósforo tetraatómico.

4. Comenta si el siguiente enunciado es verdadero o falso: “Una molécula de agua y un mol de agua pesan lo mismo; es decir, lo que pese un átomo de oxígeno más lo que pesen dos átomos de hidrógeno”.

Es rotundamente falso. En un mol de agua hay $6,022 \cdot 10^{23}$ moléculas de agua. Por tanto, un mol de agua pesará ese número de veces más que una molécula de agua.

5

ASPECTOS CUANTITATIVOS EN QUÍMICA

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES PROPUESTAS EN EL INTERIOR DE LA UNIDAD

1. ¿Qué significa decir que:

a) El ácido sulfúrico tiene de fórmula molecular H_2SO_4 ?

b) El cloruro de magnesio tiene de unidad fórmula MgCl_2 ?

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

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

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

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

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

Sustancia	Empírica	Molecular
Cloro	Cl	Cl_2
Agua	H_2O	H_2O
Agua oxigenada	HO	H_2O_2
Butano	C_2H_5	C_4H_{10}

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

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

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

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

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

Los 0,15 moles de O_3 pesan: $0,15 \text{ mol} \times 48 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 7,2 \text{ g}$, que pesan más que 1 g de PbCl_2 . Es decir, pesa más el ozono.

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

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

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

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

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

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

b) En 4 moles de H_2SO_4 hay $4 \times 7 = 28 N_A$ átomos

c) $6,1 \cdot 10^{24}$ moléculas de SO_2 son $10N_A \times 3 = 30 N_A$ átomos

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

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

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

0,6 g de N_2 son 0,0214 moles. En total, hay 0,111 moles de gas.

La presión total en el segundo recipiente es $p = \frac{nRT}{V} = 2,18$ atm

La presión parcial de los dos gases es:

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

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

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

$$n = \frac{pV}{RT} = 0,0061 \text{ moles, que pesan } 0,0122 \text{ g}$$

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

La masa molecular es $M = \frac{dRT}{p} = 47,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

11. ¿Qué variables físicas se necesitan para describir un gas que tiene comportamiento de gas ideal? ¿Cuáles son las unidades de cada variable en el Sistema Internacional?

Las variables que describen el comportamiento de un gas son la presión, que se mide en Pascales (Pa), el volumen, en metros cúbicos (m³) y la temperatura, en Kelvin (K).

12. Un determinado recipiente de 5,0 L de capacidad puede soportar una presión de 2 Pa. Si se introducen en él 15 g de trióxido de azufre, calcula la temperatura máxima a la que se puede calentar dicho recipiente.

Los 15 g de SO₃ (de $M = 80$ u) equivalen a 0,1875 moles. Si la presión máxima es de $2 \cdot 10^5$ Pa, la temperatura máxima es:

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

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

En primer lugar, se pesa con precisión. Después, se quema totalmente, recogiendo y separando el CO₂ y el H₂O formado, que se pesan también de manera precisa.

El C del CO₂ formado procede del hidrocarburo: sabemos la cantidad de carbono presente en él.

El H del H₂O formado procede también del hidrocarburo, ya que sabemos la cantidad de hidrógeno que hay en él.

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

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

14. La novocaína, C₁₃H₂₁ClN₂O₂, es un anestésico local. Determina su composición centesimal y, a partir de ella, calcula la cantidad de cada elemento existente en 50 g de muestra.

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

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

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

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

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

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

Por tanto, en 50 g de muestra habrá:

$$28,63 \text{ g de C; } 3,86 \text{ g de H; } 6,52 \text{ g de Cl; } 5,14 \text{ g de N y } 5,87 \text{ g de O}$$

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

Las proporciones en número de átomos son:

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

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

$$1 \text{ átomo de C, } 1,35 \text{ de H y } 1,33 \text{ de O}$$

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

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

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

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

El resto; es decir, $8,69 \text{ g} - 2,37 \text{ g} = 6,32 \text{ g}$ de O son 0,395 moles de O; es decir, el doble que de C. Por tanto, el óxido puede ser el dióxido de carbono, CO_2 .

$$\begin{aligned} \text{La masa molar es } M_m &= \frac{dRT}{p} = \frac{1,98 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \times 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = \\ &= 44,32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Este dato confirma que el óxido es CO_2 .

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

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

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

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

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

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

- 19. Se disuelven en agua 6,5 g de KCl, 1,45 g de NaCl y 3,45 g de Na_2SO_4 , hasta obtener un volumen de disolución de 750 mL. Suponiendo que todas las sales se disocian totalmente, calcula la concentración molar de cada uno de los iones en la disolución final.**

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

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

3,45 g de Na_2SO_4 (de $M = 141,98$ u) son $2 \times 0,0243$ moles de Na^+ y 0,0243 mol de SO_4^{2-} .

La concentración de los iones es: 14,08%

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$d) \text{ Los gramos/litro: } \frac{15 \text{ g}}{0,1 \text{ L}} = 150 \text{ g/L}$$

$$e) \text{ Las fracciones molares: } X_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,029 \text{ y } X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,971$$

21. Indica cómo se prepararían 500 mL de una disolución 0,1 M de carbonato de sodio. ¿Qué volumen de esta disolución deberíamos tomar para que contuviera 1,0 g de soluto puro?

Los 0,05 moles de carbonato de sodio (de $M = 106$ u) pesan 5,3 g.

Se pesan en la balanza esos gramos de Na_2CO_3 y se disuelven en un vaso de precipitados de 250 mL. Una vez disuelto y frío, se echan en un matraz aforado de 500 mL, que se enrasará con agua.

$$\text{Para tener 1 g de soluto, hace falta tener } \frac{500 \text{ mL}}{5,3 \text{ g}} \times 1 \text{ g} = 94,33 \text{ mL}$$

22. Se dispone de una disolución acuosa amoniacal al 30% en peso y densidad 0,892 g/mL. a) ¿Cuántos mililitros de esta disolución son necesarios para preparar 250 mL de otra disolución amoniacal 0,1 M? b) Indica el material necesario, así como el procedimiento que se debe seguir.

a) Tenemos 30 g de amoníaco puro (1,765 moles) en 100 g de disolución:

$$\left(\frac{100 \text{ g}}{0,892 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}} = 112,1 \text{ mL} \right)$$

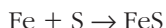
Hacen falta 0,025 moles de amoníaco puro. Por tanto, hay que echar:

$$\frac{0,025 \text{ moles} \times 112,1 \text{ mL}}{1,765 \text{ mL}} = 1,59 \text{ mL}$$

b) Con una pipeta de 2 mL, tomamos 1,59 mL de la disolución inicial. Se echan en un matraz aforado de 250 mL. Después, se añade agua hasta la marca del aforo del matraz.

23. A alta temperatura, el hierro y el azufre reaccionan para dar sulfuro de hierro (II). Calcula los gramos de producto que se obtendrán cuando se hagan reaccionar 8,0 g de Fe con 8,0 g de S, sabiendo que el rendimiento de la reacción es del 75%.

La reacción es:



8 g de Fe son 0,143 moles.

8 g de S son 0,25 moles. El reactivo limitante es el Fe.

Se forman $0,143 \times 0,75$ moles de FeS, que pesarán 9,43 g.

24. En el análisis de una blenda, en la que todo el azufre se encuentra combinado como sulfuro de cinc, se tratan 0,9364 g de mineral con ácido nítrico concentrado. Todo el azufre pasa a ácido sulfúrico, y este se precipita como sulfato de bario. El precipitado se filtra, se lava, se seca y, posteriormente, se pesa. Si se han obtenido 1,878 g de sulfato de bario, determina el % de ZnS en la muestra de blenda analizada.

El esquema de la reacción es:



El número de moles obtenidos al final de sulfato de bario es igual al número de moles de ZnS que había al principio.

1,878 g de sulfato de bario (de $M = 233,34$ u) son 0,00805 moles de sulfato de bario.

Por tanto, había 0,00805 moles de ZnS al principio; es decir, 0,7838 g.

Como el mineral pesaba 0,9364 g, el % de ZnS en él era $\frac{0,7838}{0,9364} \times 100 = 83,7\%$

5

ASPECTOS CUANTITATIVOS EN QUÍMICA

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES DE FINAL DE UNIDAD

Cantidades en Química

1. La masa atómica de la plata que encontramos en las tablas es de 107,87 u. Determina la abundancia relativa de los dos isótopos que tiene, sabiendo que sus masas son 106,91 u y 108,90 u.

La masa atómica es el promedio de la masa de un átomo de plata:

$$\langle \text{masa} \rangle = 107,87 = x \cdot 106,91 + (1 - x) \cdot 108,90$$

Despejamos x :

$$x = 0,5176$$

Abundancia relativa del isótopo de masa 106,91 u: 51,76%

Abundancia relativa del isótopo de masa 108,9 u: 48,24%

2. ¿Cuántos átomos de cloro hay en 1,00 g de esta sustancia? Considerando los átomos de cloro como esferas de radio $9,9 \cdot 10^{-10}$ m, y que los alineásemos uno a continuación de otro, ¿qué longitud tendría la línea de átomos así formada?

En 1 g de Cl_2 hay $\frac{1 \text{ g}}{35,453 \times 2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$ moles; es decir, $\frac{1 \text{ g}}{35,453 \times 2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 6,022 \cdot 10^{23}$

moléculas y, por tanto, $\frac{1 \text{ g}}{35,453 \times 2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 6,022 \cdot 10^{23} \times 2$ átomos = $1,699 \cdot 10^{22}$

átomos de Cl.

La línea formada por esos átomos alineados mediría:

$$1,699 \cdot 10^{22} \times 2 \times 9,9 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 3,36 \cdot 10^{13} \text{ m}$$

$2r$

\leftrightarrow



$$1,699 \cdot 10^{22} \times 2r$$

\longleftrightarrow

3. Calcula los átomos de oxígeno que hay en una habitación de $4,8 \text{ m} \times 3,5 \text{ m} \times 2,2 \text{ m}$, siendo las condiciones atmosféricas de 20°C y 740 mmHg . Supón que el aire contiene un 21% de oxígeno en volumen.

El volumen de la habitación será:

$$V = 4,8 \text{ m} \times 3,5 \text{ m} \times 2,2 \text{ m} = 36,96 \text{ m}^3$$

El número de moles de gas se calcula con la ecuación de estado:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{\frac{740 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg} \cdot \text{atm}^{-1}} \times 36,96 \cdot 10^3 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K}} = 1498 \text{ mol}$$

El 21% de ese número de moles es oxígeno. Por tanto, el número de moléculas de oxígeno será: $0,21 \times 1498 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}$, y el número de átomos de O:

$$0,21 \times 1,498 \times 6,022 \cdot 10^{23} \times 2 = 3,79 \cdot 10^{26} \text{ átomos de O}$$

4. Un matraz de vidrio pesa, vacío, 17,7248 g. Lleno con hidrógeno, H₂, pesa 17,7660 g, y con un gas desconocido, en las mismas condiciones de *p* y *T*, 18,5462 g. Calcula:

a) La masa molecular del gas desconocido.

b) Su densidad en relación con el hidrógeno.

c) Si 22,4 L de aire pesan 29 g, ¿cuánto pesará el matraz lleno de aire en las mismas condiciones que antes?

a) El hidrógeno presente en el matraz pesa $17,7660 - 17,7248 = 0,0412$ g; es decir:

$$\frac{0,0412 \text{ g}}{2,016 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,044 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

En las mismas condiciones, en ese recipiente debe haber el mismo número de moles de otro gas. Así, $18,5462 - 17,7248 = 0,8214$ g de ese otro gas deben suponer $0,02044$ moles. Por tanto, la masa molecular de ese otro gas será:

$$\frac{0,8214 \text{ g}}{0,02044 \text{ mol}} = 40,19 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La masa molecular de ese gas es $40,19$ u.

b) El cociente entre las densidades de ambos gases, puesto que ocupan el mismo volumen, será el cociente entre sus masas:

$$\frac{dx}{d_{H_2}} = \frac{\frac{m_x}{V}}{\frac{m_{H_2}}{V}} = \frac{m_x}{m_{H_2}} = \frac{0,8214}{0,0412} = 19,94$$

c) La masa molecular media del aire es $29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Así, la masa de aire en ese recipiente será: $0,02044 \text{ moles} \times 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,5928 \text{ g}$

El matraz lleno de aire pesará, en total, $17,7248 + 0,5928 = 18,3176 \text{ g}$

5. ¿Cuánto pesan 1,025 mol de amoníaco más $6,02 \cdot 10^{23}$ átomos de plata? Expresa el resultado en gramos.

Dato: $1 \text{ u} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g}$.

1,025 moles de amoníaco equivalen a $1,025 \text{ moles} \times 17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 17,43 \text{ g}$ y $6,02 \cdot 10^{23}$ átomos de plata; es decir, 1 mol de átomos de plata son $107,87 \text{ g}$. La masa total será, por tanto, $125,3 \text{ g}$.

6. ¿Dónde hay más átomos, en 1 L de metano, medido en c.n., en 1 mol de fósforo, P₄, o en 1 g de sulfato de cromo (III)?

En 1 L de gas metano, en condiciones normales, hay $\frac{1}{22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0446$ moles;

es decir, $0,0446 \times 6,022 \cdot 10^{23}$ moléculas; por tanto, $0,0446 \times 6,022 \cdot 10^{23} \times 5$ átomos = $1,34 \cdot 10^{23}$ átomos. En un mol de P₄ hay $6,02 \cdot 10^{23}$ moléculas; es decir, $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 4$ átomos = $2,41 \cdot 10^{24}$ átomos.

En 1 g de Cr₂(SO₄)₃ hay $\frac{1}{392,2}$ moles, es decir, $\frac{1}{392,2} \times 6,02 \cdot 10^{23}$ moléculas y, por tanto, $\frac{1}{392,2} \times 6,022 \cdot 10^{23} \times 17$ átomos = $2,61 \cdot 10^{22}$ átomos.

A la vista de los resultados, podemos concluir que en 1 mol de fósforo P₄ hay más átomos.

Leyes de los gases

7. Cierta cantidad de aire que ocupa 12,0 L a 50 kPa se comprime hasta una presión de 0,70 atm, manteniendo constante la temperatura. Calcula el nuevo volumen. ¿Qué ley hemos aplicado?

Hay que aplicar la ley de Boyle: $p \cdot V = \text{constante}$.

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2; \text{ es decir, } 12,0 \text{ L} \times 50 \text{ kPa} = 0,70 \text{ atm} \cdot 10^5 \frac{\text{Pa}}{\text{atm}} \cdot 10^{-3} \frac{\text{kPa}}{\text{Pa}} \cdot V_2$$

El resultado es: $V_2 = 8,57 \text{ L}$

8. En una reacción química se producen 12,5 dm³ de hidrógeno medidos a 20 °C y 750 mmHg. Si ahora elevamos la temperatura a 35 °C, manteniendo constante la presión, ¿cuál será el volumen que ocupará el gas? Enuncia brevemente la ley que se ha utilizado.

Hay que aplicar la ley de Charles y Gay-Lussac: $\frac{V}{T} = \text{constante}$.

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}, \text{ entonces, } \frac{12,5 \text{ L}}{293 \text{ K}} = \frac{V_2}{308 \text{ K}}, \text{ y el resultado es } V_2 = 13,14 \text{ L}$$

9. En un matraz de 2,5 L se recogen 15 g de oxígeno y 15 g de dióxido de carbono. Sabiendo que la temperatura a la que se encuentra la mezcla es de -3 °C, calcula la presión parcial de cada gas en ella, así como la presión total.

Para conocer la presión, antes es necesario calcular el número de moles de cada gas:

$$n_{\text{O}_2} = \frac{15 \text{ g}}{32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,47 \text{ moles}$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{15 \text{ g}}{44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,34 \text{ moles}$$

Para saber la presión total y la parcial de cada gas, utilizaremos la ecuación de estado de los gases ideales:

$$p = \frac{nRT}{V} = 7,17 \text{ atm}; p_{O_2} = \frac{n_{O_2}RT}{V} = 4,16 \text{ atm}; p_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}RT}{V} = 3,01 \text{ atm}$$

- 10. Un recipiente de 20 mL que contiene nitrógeno, N₂, a 20 °C y 750 mmHg, se pone en contacto a través de un tubo capilar con otro recipiente de 50 mL que contiene argón, Ar, a 20 °C y 650 mmHg. Calcula la presión parcial que ejercerá cada gas en la mezcla, así como la presión total.**

El número de moles de nitrógeno en el primer recipiente y de argón en el segundo se calcula mediante la ecuación de estado de los gases ideales:

$$n_{N_2} = \frac{750 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \times 20 \cdot 10^{-3} \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}} = 8,21 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$$

$$n_{Ar} = \frac{650 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \cdot 50 \cdot 10^{-3} \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}} = 1,78 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

Tras mezclar los dos gases en el volumen total de 70 mL, la presión total a $T = 20 \text{ °C}$, y la presión parcial de cada gas son:

$$p_{TOTAL} = \frac{2,6 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \times 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K}}{70 \cdot 10^{-3} \text{ L}} =$$

$$= 0,893 \text{ atm} = 678,6 \text{ mmHg}$$

$$p_{N_2} = \frac{8,2 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \times 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K}}{70 \cdot 10^{-3} \text{ L}} =$$

$$= 0,282 \text{ atm} = 214,3 \text{ mmHg}$$

o bien:

$$p_{N_2} = p_{TOTAL} \cdot X_{N_2}$$

$$p_{N_2} = 0,893 \times \frac{8,21 \cdot 10^{-4}}{2,6 \cdot 10^{-3}} = 0,282 \text{ atm}$$

Y, análogamente:

$$p_{Ar} = \frac{1,78 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \times 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K}}{70 \cdot 10^{-3} \text{ L}} =$$

$$= 0,611 \text{ atm} = 464,3 \text{ mmHg}$$

$$p_{Ar} = 0,893 - 0,282 = 0,611 \text{ atm}$$

- 11. Se tienen dos depósitos de vidrio cerrados, con el mismo volumen y a la misma presión y temperatura. Uno de ellos contiene hidrógeno, y el otro, dióxido de carbono. Razona la veracidad o la falsedad de las siguientes proposiciones:**

a) Ambos pesarán lo mismo.

- b) Contendrán el mismo número de átomos.**
- c) Contendrán el mismo número de moléculas.**
- d) Ninguna de las anteriores es cierta.**

En ambos recipientes, que están en iguales condiciones de presión y temperatura, hay el mismo número de moles. Por tanto, las respuestas son:

- a) Falsa. El de CO_2 pesará más, porque este gas es más pesado.
- b) Falsa. El de CO_2 tendrá más átomos, porque este gas tiene más átomos por molécula.
- c) Verdadera. En los dos recipientes hay el mismo número de moléculas.
- d) Falsa. Porque la afirmación c) es verdadera.

- 12. Se dispone de tres recipientes en las mismas condiciones de presión y temperatura. El primero contiene 1 L de CH_4 ; el segundo, 2 L de N_2 , y el tercero, 1,5 L de O_3 . Razona: a) cuál contiene mayor número de moléculas; b) cuál contiene mayor número de átomos; c) cuál tiene mayor densidad.**

Como el volumen y la temperatura de los tres recipientes es igual, basta considerar que el número de moléculas es proporcional al volumen:

- a) El recipiente de mayor número de moléculas será, por tanto, el de nitrógeno.
- b) Sin embargo, en el recipiente de metano habrá más átomos.
- c) La densidad en cada recipiente será $d_i \propto \frac{n_i \cdot m_i}{V_i}$, y como n_i es proporcional, a su vez, al volumen, la densidad es proporcional a la masa molecular. Como el ozono es el gas más pesado, sería el más denso.

- 13. Sabiendo que la composición de los gases mayoritarios del aire, expresada en porcentaje en volumen, es: 78,09% N_2 , 20,95% O_2 , 0,93% Ar y 0,03% CO_2 :**

- a) Calcula la composición del aire en fracción molar y en porcentaje en masa.**
- b) Si la presión parcial de nitrógeno es 540 mmHg, calcula la presión parcial de cada uno de los restantes gases.**

a) El % en volumen es igual al % en número de moles. Por tanto:

$$X_{\text{N}_2} = 0,7809, X_{\text{O}_2} = 0,2095, X_{\text{Ar}} = 0,0093 = 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ y } X_{\text{CO}_2} = 0,0003 = 3 \cdot 10^{-4}$$

Para calcular el % en masa, debemos saber cuánto pesa "1 mol de aire":

$$0,7809 \times 28 + 0,2095 \times 32 + 0,0093 \times 40 + 0,0003 \times 44 = 28,9544 \text{ g}$$

$$\% \text{ de } \text{N}_2 = \frac{0,7809 \cdot 28}{28,9544 \cdot 100} = 75,52\%$$

$$\% \text{ de } \text{O}_2 = \frac{0,2095 \cdot 32}{28,9544} \cdot 100 = 23,15\%$$

$$\% \text{ de Ar} = \frac{0,0093 \cdot 40}{28,9544} \cdot 100 = 1,28\%$$

$$\% \text{ de } \text{CO}_2 = \frac{0,0003 \cdot 44}{28,9544} \cdot 100 = 0,05\%$$

b) La presión parcial de un gas es $p_i = p \cdot X_i$. Según eso, si la presión de nitrógeno es 540 mmHg, y su fracción molar, 0,7809, la presión total es 691,51 mmHg.

La presión parcial del resto de gases es, respectivamente, 144,9 mmHg para el oxígeno; 6,4 mmHg para el argón y 0,29 mmHg para el CO_2 .

14. Una muestra de 1,28 g de una sustancia se vaporizó en un matraz de 250 mL a 90 °C. Sabiendo que la presión ejercida por el gas es de 786 mmHg, determina la masa molecular de dicha sustancia.

El número de moles de ese gas será $n = \frac{pV}{RT} = 8,686 \cdot 10^{-3}$ moles, que pesan 1,28 g.

Por tanto, el mol de ese gas es $\frac{1,28}{0,008686} = 147,36 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

La masa molecular será 147,36 u.

15. Halla la masa molecular de un gas, cuya densidad, a 27 °C y 780 mmHg, es 1,35 g/L.

La masa de un mol se calcula según $M_m = \frac{dRT}{p} = 32,36 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. La masa molecular es de 32,36 u.

Composición porcentual. Determinación de fórmulas

16. Determina la composición centesimal de la sacarosa, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. ¿Qué masa de sacarosa es necesaria para tener 10 g de C?

La masa de un mol de sacarosa es: $12 \times 12 + 22 \times 1 + 11 \times 16 = 342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Los % de cada elemento son, por tanto:

$$\text{C} = \frac{12 \times 12}{342} \cdot 100 = 42,11\%$$

$$\text{H} = \frac{22 \times 1}{342} \cdot 100 = 6,43\%$$

$$\text{O} = \frac{11 \times 16}{342} \cdot 100 = 51,46\%$$

Para tener 10 g de C, necesitamos:

$$\frac{10 \text{ g de C}}{0,4211 \text{ g de C por cada g de sacarosa}} = 23,75 \text{ g de sacarosa}$$

17. El etilenglicol es un compuesto de C, H y O muy utilizado como anticongelante y en la fabricación de fibras de poliéster. La combustión completa de 6,38 mg de sustancia originó 9,06 mg de CO_2 y 5,58 mg de H_2O . Determina su fórmula empírica.

Al quemar el compuesto, todo su C se convierte en CO_2 , y todo su H, en H_2O .

Así, si hay 9,06 mg de CO_2 , significa que el compuesto tenía:

$$9,06 \text{ mg de CO}_2 \times \frac{12 \text{ g de C}}{44 \text{ g de CO}_2} = 2,47 \text{ mg de C}$$

Y si hay 5,58 mg de agua, el compuesto tenía:

$$5,58 \text{ mg de H}_2\text{O} \times \frac{2 \text{ g de H}}{18 \text{ g de H}_2\text{O}} = 0,62 \text{ mg de H}$$

La cantidad de oxígeno en el compuesto será la cantidad restante:

$$6,38 - 2,47 - 0,62 = 3,29 \text{ mg de O}$$

La proporción en número de moles de cada elemento será:

$$\frac{2,47}{12} \text{ de C; } \frac{0,62}{1} \text{ de H; } \frac{3,29}{16} \text{ de O; es decir, } 0,2058 \text{ de C; } 0,62 \text{ de H; } 0,2056 \text{ de O}$$

Dividimos cada proporción entre el valor más pequeño, 0,2056, y tenemos 1 de C, 3 de H y 1 de O.

La fórmula empírica es CH_3O .

18. Un cierto anestésico contiene 64,9% de C, 13,5% de H y 21,6% de O. A 120 °C y 750 mmHg, 1,0 L del compuesto gaseoso pesa 2,3 g. Halla su fórmula molecular.

La proporción en número de moles de cada elemento será:

$$\frac{64,9}{12} \text{ de C; } \frac{13,5}{1} \text{ de H; } \frac{21,6}{16} \text{ de O; es decir, } 5,41 \text{ de C; } 13,5 \text{ de H; } 1,35 \text{ de O}$$

Dividimos cada proporción entre el valor más pequeño, 1,35, y tenemos 4 de C, 10 de H y 1 de O.

La fórmula empírica es $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

Para saber la fórmula molecular, puesto que esta coincide con la empírica o es un múltiplo de ella, necesitamos conocer la masa molecular.

Sabemos que en 2,3 g hay $\frac{pV}{RT} = 0,0306$ moles. Por tanto, la masa de un mol de moléculas de $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ será:

$\frac{2,3 \text{ g}}{0,0306 \text{ moles}} = 75,10 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ y, por tanto, la masa molecular, 75,1 u. Este valor prácticamente coincide con la fórmula empírica ($12 \times 4 + 1 \times 10 + 16 \times 1 = 74$).

Por tanto, la fórmula molecular es $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

19. Determina la fórmula molecular de un compuesto que contiene C, H y O, sabiendo que:

- En estado de vapor, 2 g del compuesto recogidos sobre agua a 715 mmHg y 40 °C ocupan un volumen de 800 mL.
- Al quemar completamente 5 g de compuesto, se obtienen 11,9 g de dióxido de carbono y 6,1 g de agua.

Dato: $p_{\text{vapor}} \text{H}_2\text{O} (40 \text{ °C}) = 55 \text{ mmHg}$

El compuesto recogido sobre agua tiene una presión parcial de $715 - 55 = 660$ mmHg. Eso supone un número de moles de: $\frac{pV}{RT} = 0,0271$, que pesan 2 g. Por tanto, su masa molar es $73,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, y su masa molecular será 73,9 u.

Al quemar el compuesto, todo su C se convierte en CO_2 , y todo su H se convierte en H_2O .

Así, si hay 11,9 g de CO_2 , significa que el compuesto tenía:

$$11,9 \text{ g de } \text{CO}_2 \times \frac{12 \text{ g de C}}{44 \text{ g de } \text{CO}_2} = 3,25 \text{ g de C}$$

Y si hay 6,1 g de agua, el compuesto tenía:

$$6,1 \text{ g de } \text{H}_2\text{O} \times \frac{2 \text{ g de H}}{18 \text{ g de } \text{H}_2\text{O}} = 0,68 \text{ g de H}$$

La cantidad de oxígeno en el compuesto será la cantidad restante: $5 - 3,25 - 0,68 = 1,07$ g de O. La proporción en nº de moles de cada elemento será:

$$\frac{3,25}{12} \text{ de C; } \frac{0,68}{1} \text{ de H; } \frac{1,07}{16} \text{ de O; es decir, } 0,27 \text{ de C; } 0,68 \text{ de H; } 0,067 \text{ de O}$$

Dividimos entre el valor más pequeño, 0,067, y tenemos 4 de C, 10 de H y 1 de O. La fórmula empírica es $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Como la masa molecular calculada al principio de la actividad era 73,9 u, la fórmula molecular del compuesto es $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

Disoluciones

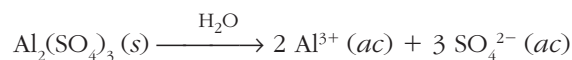
20. Indica cómo se prepararían 3 L de una disolución de hidróxido de sodio al 1%.

Como la disolución es del 1%, debe tener 1 g de NaOH por cada 100 g de disolución. Desconocemos la densidad, pero suponemos que es igual a la del agua ($1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Según eso, 3 L de disolución pesan 3000 g, lo que supone que debo echar 30 g de NaOH.

Para prepararlo, pesamos 30,00 g de NaOH en la balanza, y los disolvemos con agua en un vaso de precipitados de 1 L. Cuando esté disuelto y frío, echamos el líquido en el matraz aforado de 3 L, y, finalmente, enrasamos con agua.

21. ¿Cuál es la concentración de iones Al^{3+} e iones SO_4^{2-} en una disolución 0,01 M de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$?

Suponemos que la sal se disocia totalmente:



Por tanto, la concentración de catión aluminio es 0,02 M, y la de sulfato, 0,03 M.

22. Se preparan 250 mL de una disolución amoniacal diluyendo en la cantidad de agua necesaria 5 mL de amoníaco al 29% en masa y densidad 0,895 g/mL. Calcula: a) la concentración molar de la disolución diluida; b) la fracción molar del amoníaco en la mezcla.

a) 5 mL de disolución de amoníaco pesan $5 \text{ mL} \times 0,895 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} = 4,475 \text{ g}$. El 29% de esa cantidad es amoníaco puro: $1,298 \text{ g}$, que son $0,07634$ moles. La concentración de amoníaco es $0,305 \text{ M}$.

b) Desconocemos la cantidad de agua de la disolución final. Debe ser un número cercano a 250 g . Si fuese así, tendríamos $\frac{250}{18} = 13,89$ moles de agua y $0,07634$ moles de amoníaco.

La fracción molar de amoníaco resultante es:

$$X_{\text{NH}_3} \approx \frac{0,07634}{0,07634 + 13,89} = 0,0055$$

23. En 1 kg de agua se disuelven 727 L de amoníaco medidos a 20 °C y 744 mmHg. Si la densidad de la disolución resultante es 0,882 g/mL, calcula su concentración expresada en: a) g/L; b) molalidad; c) fracción molar del soluto.

En primer lugar, calculamos el número de moles de NH_3 : $n = \frac{pV}{RT} = 29,62 \text{ mol}$, que pesan $503,57 \text{ g}$.

a) La disolución pesa $1000 + 503,57 = 1503,57 \text{ g}$, que ocupan un volumen de

$$\frac{1503,57 \text{ g}}{0,882 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}} = 1705 \text{ mL}$$

Por tanto, la concentración en g/L es de $\frac{503,57}{1,705} = 295,35 \text{ g/L}$

b) La molalidad es: $\frac{29,62 \text{ moles de soluto}}{1 \text{ kg de agua}} = 29,62 \text{ m}$

c) La fracción molar de amoníaco es $X_{\text{NH}_3} = \frac{29,62 \text{ mol}}{29,62 \text{ mol} + \frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}}} = 0,35$

24. ¿Cuál es la concentración de iones H^+ en una disolución resultado de mezclar 20 mL de HCl 0,1 M con 50 mL de HNO_3 0,1 M?

En 20 mL de HCl 0,1 M hay $20 \cdot 10^{-3} \times 0,1 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de H^+

En 50 mL de HNO_3 0,1 M hay $50 \cdot 10^{-3} \times 0,1 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de H^+

En total, $2,0 \cdot 10^{-3} + 5,0 \cdot 10^{-3} = 7,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de H^+

Suponiendo que el volumen de la disolución final es la suma de los volúmenes de las dos disoluciones; es decir, 70 mL ($0,07 \text{ L}$), la concentración molar de iones de H^+ será:

$$[\text{H}^+] = \frac{7,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,07 \text{ L}} = 0,1 \text{ mol/L}$$

25. Se dispone de una disolución acuosa de hidróxido de potasio al 26% en masa y densidad $1,25 \text{ g/cm}^3$. Calcula el volumen de esta disolución necesario para preparar 100 mL de disolución de hidróxido de potasio 0,01 M.

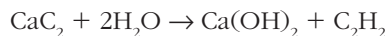
100 g de disolución ocupan $\frac{100 \text{ g}}{1,25 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}} = 80 \text{ mL}$. Y, por otro lado, 26 g de KOH son 0,46 moles.

En 100 mL de disolución 0,01 M hay 0,001 moles de soluto. Para contener ese número de moles, debemos añadir un volumen de $0,001 \text{ mol} \times \frac{80 \text{ mL}}{0,46 \text{ mol}} = 0,17 \text{ mL}$

Cálculos estequiométricos

26. El carburo de calcio, CaC_2 , reacciona con el agua para dar hidróxido de calcio y acetileno. Calcula los gramos de CaC_2 necesarios para obtener 10 L de acetileno, a 5°C y 700 mmHg .

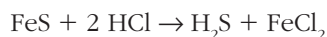
La reacción indicada es:



10 L de acetileno a 5°C y 700 mmHg son 0,404 moles. Para obtener 0,404 moles de acetileno, hacen falta 0,404 moles de carburo de calcio; es decir, $0,404 \times 64 = 25,9 \text{ g}$ de este compuesto.

27. Calcula la pureza, expresada en % en masa, de una muestra de sulfuro de hierro (II) sabiendo que, al tratar 0,50 g de muestra con HCl (en exceso), se desprenden 100 mL de sulfuro de hidrógeno gas, medidos a 27°C y 760 mmHg . (El otro producto de la reacción es cloruro de hierro (II)).

La reacción indicada es:



El número de moles de sulfuro de hidrógeno obtenido es 0,004065 moles. Por tanto, en la muestra inicial había 0,004065 moles de FeS; es decir:

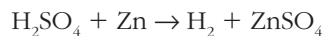
$$0,004065 \text{ mol} \times 87,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,357 \text{ g de FeS}$$

La pureza del mineral es:

$$\frac{0,357}{0,6} \times 100 = 71,47\%$$

28. Se mezclan 10 mL de H_2SO_4 al 98% en masa y densidad $1,84 \text{ g/mL}$ con 60 g de cinc. Sabiendo que el rendimiento de la reacción es del 45%, calcula los litros de hidrógeno, medidos a 20°C y 705 mmHg , producidos en la reacción.

La reacción ajustada es:



El número de moles de ácido sulfúrico es: $10 \text{ mL} \times 1,84 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \times \frac{0,98}{98} = 0,184 \text{ mol}$

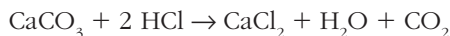
El número de moles de cinc es: $\frac{60 \text{ g}}{65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,92 \text{ mol}$ (reactivo limitante)

Por tanto, el reactivo limitante es el ácido sulfúrico.

El número de moles de hidrógeno producidos, con un rendimiento del 45%, será: $0,184 \times 0,45 = 0,083 \text{ mol}$ de hidrógeno, que en las condiciones indicadas ocupan 2,15 L.

- 29. Se hacen reaccionar 50 g de un mármol que contiene un 20% de carbonato de calcio con 50 mL de HCl comercial al 10% en masa y densidad 1,047 g/mL. Suponiendo que las impurezas del mármol son inertes, determina la masa de gas que se desprende.**

La reacción es:

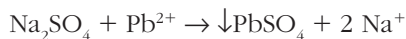


50 g de mármol al 20% de riqueza en carbonato de calcio contienen $50 \times 0,20 = 10$ g, y 10 g de carbonato de calcio son 0,1 moles (la masa molecular es 100 u).

Por otro lado, de HCl son $50 \text{ mL} \times 1,047 \text{ g/mL} = 52,35 \text{ g}$, que, como el 10% es HCl puro, suponen 5,235 g de HCl; es decir, 0,14 moles. El reactivo limitante es el carbonato. Por tanto, se desprenderán 0,1 moles de CO_2 ; es decir, 4,4 g.

- 30. Se quiere determinar la cantidad de iones Pb^{2+} que tiene el agua de uso doméstico. Para ello, se toma una muestra de 1 L de agua y se trata con sulfato de sodio en exceso. Una vez finalizada la reacción, se lava el precipitado de sulfato de plomo (II), se seca y se pesa, encontrándose un valor de 0,2298 g. ¿Cuál es el contenido de iones Pb^{2+} en la muestra, expresado en mg/L?**

La reacción que se describe es:



0,2298 g de sulfato de plomo son $7,579 \cdot 10^{-4}$ moles (ya que $M_m = 303,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Por tanto, había $7,579 \cdot 10^{-4}$ moles de catión plomo (Pb^{2+}); es decir, 0,157 g en 1 L de agua doméstica.

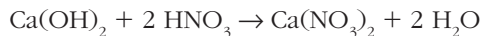
Por tanto, la cantidad de cationes Pb^{2+} es 157 mg/L.

- 31. Se hacen reaccionar 100 mL de una disolución 0,5 M de hidróxido de calcio con 100 mL de otra disolución 0,5 M de ácido nítrico. Calcula los gramos de nitrato de calcio que se forman.**

100 mL de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,5 M contienen 0,05 mol de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

100 mL de HNO_3 0,5 M contienen 0,05 mol de HNO_3

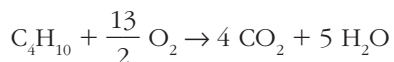
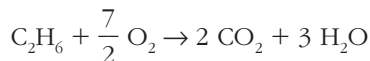
La reacción entre ellos es:



Reacción que indica que el reactivo limitante es el HNO_3 . Así, se formarán 0,025 mol de nitrato de calcio ($M = 164 \text{ u}$), que pesan 4,1 g.

- 32. En un recipiente cerrado y vacío de 20 L se introducen 0,3 g de etano, 2,9 g de butano y 16 g de oxígeno, produciéndose la combustión a 225 °C. Calcula la composición en gramos de la mezcla final.**

Las reacciones de combustión que ocurren son:



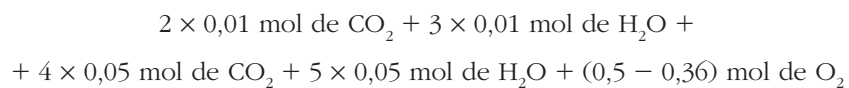
0,3 g de etano son 0,01 moles, que necesitarían 0,035 moles de oxígeno para quemarse.

2,9 g de butano son 0,05 moles, que necesitarían 0,325 moles de oxígeno para quemarse.

Así pues, son necesarios en total 0,36 moles de oxígeno para la combustión completa de los dos hidrocarburos.

Tenemos 0,5 mol de oxígeno, así que ambos hidrocarburos se queman en su totalidad.

Tras la combustión quedan:



La mezcla final está formada por:

0,22 moles de CO₂; es decir, 9,68 g de CO₂ (50,42%)

0,28 moles de H₂O; es decir, 5,04 g de H₂O (26,25%)

0,14 moles de O₂; es decir, 4,48 g de O₂ (23,33%)

6

TERMOQUÍMICA

SOLUCIONES A LAS CUESTIONES DE INICIACIÓN

1. ¿De dónde sale la energía que se desprende en una reacción química?

De la energía que tienen almacenada los reactivos en sus uniones químicas.

2. El calor y el trabajo se pueden expresar en julios; es decir, en unidades de energía. ¿Significa esto que ambas magnitudes físicas son distintos tipos de energía?

No. Son energías en tránsito.

3. ¿Es lo mismo calor y temperatura?; es decir, ¿podemos afirmar que un cuerpo a temperatura elevada podrá transmitir gran cantidad de calor?

No. El calor es una energía en tránsito entre dos sistemas. La temperatura es la magnitud que nos indica qué sistema transfiere calor a otro. Si ambos sistemas están a igual temperatura (equilibrio térmico), no hay transferencia de calor entre ellos.

4. Razona si el siguiente enunciado es verdadero o falso: “Una reacción química endotérmica; esto es, que necesita absorber calor, nunca tendrá lugar por sí misma; es decir, no será espontánea”.

Falso. La espontaneidad también depende de la variación de entropía que experimente el sistema. Según esto, reacciones que impliquen un aumento del desorden (y a temperaturas elevadas) pueden ser espontáneas.

6

TERMOQUÍMICA

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES PROPUESTAS
EN EL INTERIOR DE LA UNIDAD

1. Explica por qué en un proceso cíclico se cumple siempre que:

$$W = -q$$

Si el proceso es cíclico, $\Delta U = 0$; por tanto, $0 = q + W$ y $W = -q$

2. Para cierto proceso termodinámico, $q = 40$ J y $W = 25$ J. Se repite el proceso en otras condiciones, pero empezando y acabando en los mismos estados. Calcula W , sabiendo que $q = -8$ J.

$\Delta U = q + W = 40 + 25 = 65$ J. Como U es función de estado, ΔU no varía. Por tanto, $W = \Delta U - q = 65 - (-8) = 73$ J

3. Razona cuáles son las unidades de la entalpía.

Por definición, $H = U + p \cdot V$; así que las unidades de entalpía son las mismas que las de la energía, es decir, julios, J en el Sistema Internacional.

4. Explica el significado de los términos exotérmico y endotérmico.

Exotérmico significa calor hacia fuera, y endotérmico, calor hacia dentro. En procesos a presión constante, exotérmico implica $\Delta H < 0$, y endotérmico, $\Delta H > 0$.

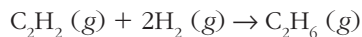
5. Nombra todas las partes que componen un calorímetro a presión constante. Explica cuál es su misión.

Un calorímetro a presión constante, como los de uso común en laboratorios docentes, consiste en una vasija o recipiente de paredes aislantes del calor, normalmente un vaso Dewar revestido por fuera. Una tapa, también de paredes aislantes, perforada por varios puntos. Por la tapa penetran el termómetro y la varilla del agitador. En muchos calorímetros, atraviesa la tapa una resistencia eléctrica que permite efectuar calibrados de precisión.

6. En un calorímetro se mezclan 50 g de agua a 20 °C con 20 g de agua a 70 °C. Despreciando la contribución de la masa del propio calorímetro, ¿cuál será la temperatura final o de equilibrio?

Llamamos t a la temperatura final del agua y aplicamos dos veces la ecuación [3] del texto: $50 \cdot c_{\text{agua}} \cdot (t - 20) = 20 \cdot c_{\text{agua}} \cdot (70 - t)$; de aquí, $t = 34,3$ °C

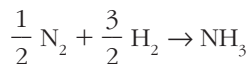
7. Calcula la entalpía de la reacción de hidrogenación del eteno a partir de las entalpías de formación correspondientes.



$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(C_2H_6, g) - \Delta H_f^\circ(C_2H_2, g) = -84,7 - 226,7 = -311,4 \text{ kJ}$$

8. Utilizando energías de enlace, calcula la entalpía de la reacción de formación del amoníaco a partir de sus elementos.

El proceso es:



$$\begin{aligned} \text{Por tanto, } \Delta H_r &= \frac{1}{2} E_e (\text{N}\equiv\text{N}) + \frac{3}{2} E_e (\text{H}-\text{H}) - 3 E_e (\text{H}-\text{N}) = \\ &= \frac{1}{2} \times 946 + \frac{3}{2} \times 436 - 3 \times 389 = -40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

9. Define la energía reticular y explica por qué no puede medirse directamente.

La energía reticular es la energía de cohesión de los cristales iónicos que forman este tipo de compuestos.

No puede medirse, porque se refiere a un proceso hipotético o imaginario: la formación de un cristal iónico a partir de los iones aislados. No es posible mantener a los iones aislados y separados en fase gaseosa.

10. Calcula la energía reticular del LiF con los siguientes datos (en kJ/mol):

Sublimación de litio:	+155,2
Disociación de F₂:	+150,6
Ionización de litio:	+520
Afinidad electrónica del flúor:	-328
Entalpía de formación del fluoruro de litio:	-594,1

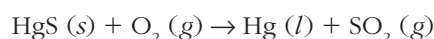
$$\begin{aligned} E_r &= \Delta H_f^\circ (\text{LiF}, s) - E_{af} (\text{F}) - E_i (\text{Li}) - \Delta H_{sub} (\text{Li}) - \frac{1}{2} \Delta H_{dis} (\text{F}_2) = \\ &= -594,1 - (-328) - 520 - 155,2 - \frac{1}{2} \times 150,6 = -1017 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

11. En comparación con el ejercicio anterior, razona si será estable el compuesto LiF₂. ¿Qué términos se ven afectados favorablemente? ¿Y cuáles desfavorablemente?

No será estable, porque los términos que se ven afectados favorablemente (mayor atracción iónica y afinidad electrónica de dos átomos de flúor) no compensan los desfavorables (disociación de un mol completo de F₂ y, sobre todo, la segunda energía de ionización del litio).

12. Cuando el sulfuro de mercurio (II) se calienta con oxígeno, se forma mercurio líquido y dióxido de azufre. A partir de datos termodinámicos tabulados de ΔH y S, determina el intervalo de temperatura en el cual es espontáneo el proceso directo.

El proceso es:



Por tanto, a 25 °C es:

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{SO}_2, g) - \Delta H_f^\circ (\text{HgS}, s) = -296,8 - (-58,2) = -238,6 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_r^\circ &= S^\circ (\text{Hg}, l) + S^\circ (\text{SO}_2, g) - S^\circ (\text{HgS}, s) - S^\circ (\text{O}_2, g) = \\ &= 76 + 248 - 82 - 205 = 37 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Como $\Delta H_r^\circ < 0$ y $\Delta S_r^\circ > 0$, el proceso es espontáneo a cualquier temperatura, ya que $\Delta G_r^\circ < 0$, sea cual sea el valor de T.

13. Busca valores, para el bromo líquido y gaseoso, de las entalpías de formación y de las entropías absolutas. Suponiendo que ΔH y ΔS no varían con la temperatura, calcula el punto normal de ebullición del Br_2 .

En el punto normal de ebullición, el líquido y el vapor están en equilibrio a la presión de 1 atm. Por tanto, $\Delta G = 0$. El proceso que nos interesa es: $\text{Br}_2 (l) \rightleftharpoons \text{Br}_2 (g)$. De aquí, tendremos:

$$\Delta H_{vap}^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{Br}_2, g) - \Delta H_f^\circ (\text{Br}_2, l) = 30,91 - 0 = 30,91 \text{ kJ/mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{vap}^\circ = S^\circ (\text{Br}_2, g) - S^\circ (\text{Br}_2, l) = 245,5 - 152,2 = 93,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La temperatura buscada es la de equilibrio:

$$T_{eq} = \frac{\Delta H_{vap}^\circ}{\Delta S_{vap}^\circ} = \frac{30,91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,0933 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} = 331,3 \text{ K}, \text{ es decir, } 58 \text{ }^\circ\text{C} \text{ (el punto de ebullición experimental del bromo es } 58,8 \text{ }^\circ\text{C}).$$

6

TERMOQUÍMICA

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES DE FINAL DE UNIDAD

Energía, trabajo y calor

1. Calcula el trabajo que desarrolla el gas encerrado en un cilindro cuando sufre una expansión de 50 cm^3 sometido a la presión constante de 5 atm. Expresa el resultado en julios.

$$W = -p\Delta V = -\left(5 \text{ atm} \times \frac{101325 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}}\right) \times \left(50 \text{ cm}^3 \times \frac{1 \text{ m}^3}{10^6 \text{ cm}^3}\right) = -25,3 \text{ J}$$

2. Razona si son termodinámicamente correctas las expresiones “acumulador de calor” y “fuente de calor”.

No son correctas. El calor no es un fluido que está guardado dentro de los cuerpos. En termodinámica, el calor es un mecanismo de transferencia de energía.

3. Un sistema recibe 200 cal del ambiente y realiza un trabajo de 500 J sobre sus alrededores. Calcula la variación de energía interna del sistema.

$$\Delta U = q + W ; \Delta U = 200 \text{ cal} \times \frac{4,184 \text{ J}}{1 \text{ cal}} - 500 \text{ J} = +336,8 \text{ J}$$

4. Explica el significado de los siguientes conceptos termodinámicos:

a) Paredes adiabáticas.

b) Sistema cerrado.

c) Proceso isócoro.

d) Trabajo pV .

a) Que no permiten el paso de calor. b) No intercambia materia con el ambiente. c) A volumen constante. d) Trabajo de expansión-compresión.

5. Se mezclan rápidamente 100 g de agua a 10°C con 200 g de agua a 80°C . ¿Cuál será la temperatura final del agua?

Llamamos t a la temperatura final:

$$m_1 \cdot c \cdot \Delta t = m_2 \cdot c \cdot \Delta t ; 100 (t - 10) = 200 (80 - t) ; t = 56,7^\circ\text{C}$$

6. ¿Cuánto hielo a 0°C puede fundirse utilizando 50 g de agua caliente a 65°C ?

Datos: $c_p(\text{agua}) = 4,184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$q_{\text{fusión}}(\text{hielo}) = 80 \text{ cal/g}$

Cuando el agua se enfría desde 65 °C hasta 0 °C, se desprende:

$$q_p = m \cdot c_p \cdot \Delta T = 50 \text{ g} \times 4,184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 65 \text{ K} = 13\,598 \text{ J. Con este calor, se pueden fundir: } 13\,598 \text{ J} \times \frac{1 \text{ cal}}{4,184 \text{ J}} : 80 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} = 40,6 \text{ g de hielo a } 0 \text{ °C}$$

7. Explica la diferencia entre las funciones de estado y las que no lo son. Pon ejemplos.

Las funciones de estado, como la energía, “no tienen memoria”, es decir, su valor solo depende del estado del sistema y no de cómo se ha llegado a él. El trabajo y el calor no son funciones de estado, en general, porque su valor sí depende del camino concreto por el que se ha alcanzado un determinado estado.

8. Un sistema realiza un proceso cíclico en el cual recibe un trabajo de 2,3 kJ. Obtén ΔU y q para ese proceso.

Proceso cíclico: $\Delta U = 0$. Como $W = +2,3 \text{ kJ}$, $q = -W = -2,3 \text{ kJ}$

9. Calcula la capacidad calorífica de un calorímetro sabiendo que cuando contiene 100,0 g de agua y recibe 1 255 J de calor la temperatura del conjunto sube 2,4 °C.

$$q = C_{cal} \cdot \Delta T + m_{agua} \cdot C_{agua} \cdot \Delta T ; 1\,255 = C_{cal} \times 2,4 + 100,0 \times 4,184 \times 2,4$$

De donde,

$$C_{cal} = 104,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

10 Demuestra que si solo existe trabajo pV , se cumple que $\Delta U = q_v$ y $\Delta H = q_p$.

$$\Delta U = q + W. \text{ Si solo hay trabajo } pV, \Delta U = q - p \cdot \Delta V$$

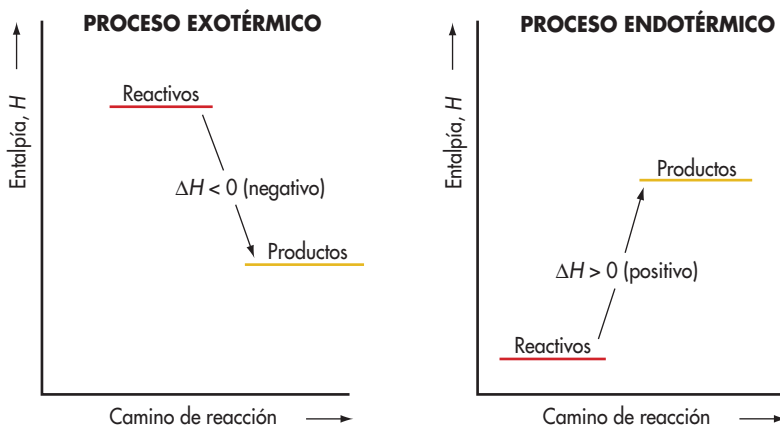
Por tanto, a volumen constante, $\Delta V = 0$, $\Delta U = q_v$

Por otra parte, $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$.

A presión constante, $\Delta p = 0$ $\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V = q_p - p \cdot \Delta V + p \cdot \Delta V$; $\Delta H = q_p$

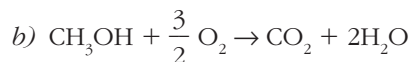
Aplicaciones químicas del primer principio

11. Explica la diferencia entre reacciones endotérmicas y exotérmicas utilizando diagramas entálpicos.



12. El metanol es un posible sustituto de las gasolinas como combustible en los motores de explosión. Si la entalpía de combustión del metanol vale $\Delta H_c = -762 \text{ kJ/mol}$: a) halla el calor liberado cuando se queman 200 g de metanol en exceso de oxígeno; b) ¿qué masa de O_2 se consume cuando se liberan 1 225 kJ de calor?

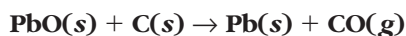
$$a) 200 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol metanol}}{32 \text{ g}} \times \frac{762 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} = 4762,5 \text{ kJ se liberan;}$$



$$1225 \text{ kJ} \times \frac{1 \text{ mol}}{762 \text{ kJ}} = 1,61 \text{ mol de CH}_3\text{OH. Por tanto:}$$

$$1,61 \text{ mol CH}_3\text{OH} \times \frac{3/2 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}} \times \frac{32 \text{ g O}_2}{1 \text{ mol O}_2} = 77,3 \text{ g O}_2$$

13. Calcula ΔH_r para el proceso:



sabiendo que debemos aportar 23,8 kJ para transformar en Pb 49,7 gramos de PbO.

$$\frac{23,8 \text{ kJ}}{49,7 \text{ g}} \times \frac{223,2 \text{ g}}{1 \text{ mol PbO}} = 106,9 \text{ kJ} ; \Delta H_r = +106,9 \text{ kJ}$$

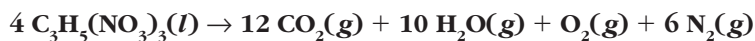
14. ¿Cuánto calor, en kJ, se desarrolla en la producción de 283 kg de cal apagada, Ca(OH)_2 ?

Dato: $\text{CaO(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2\text{(s)}; \Delta H_r = -65,2 \text{ kJ}$

$$q = \frac{-65,2 \text{ kJ}}{1 \text{ mol Ca(OH)}_2} \times \frac{1 \text{ mol Ca(OH)}_2}{74 \text{ g}} \times 283 \cdot 10^3 \text{ g Ca(OH)}_2 = -2,5 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

Se desarrollan $2,5 \cdot 10^5 \text{ kJ}$ de calor.

15. La nitroglicerina, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3$, es un explosivo que se descompone según la reacción:



para la cual, $\Delta H_r^\circ = -5700 \text{ kJ}$, a 25°C

a) A partir de valores tabulados, calcula ΔH_f° de la nitroglicerina.

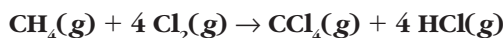
b) Obtén el calor desprendido cuando se descomponen 30 g de nitroglicerina.

$$a) 4 \Delta H_f^\circ (\text{nitroglicerina}) = 12 \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) + 10 \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta H_r^\circ = 12 \times (-394,4) + 10 \times (-241,8) - (-5700)$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{nitroglicerina}) = -362,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

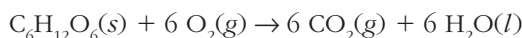
$$b) \frac{-5700 \text{ kJ}}{4 \text{ mol}} \times \frac{4 \text{ mol}}{227 \text{ g}} \times 30 \text{ g} = 188 \text{ kJ. Por tanto, se desprenden 188 kJ de calor.}$$

16. A partir de tablas termodinámicas, obtén ΔH_r° para el siguiente proceso, a 25 °C:



$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= \Delta H_f^\circ(\text{CCl}_4, \text{g}) + 4 \Delta H_f^\circ(\text{HCl}, \text{g}) - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = \\ &= -102,9 + 4 \times (-92,3) - (-74,8) = -397,3 \text{ kJ.} \end{aligned}$$

17. El calor de combustión de la glucosa, de fórmula $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, para dar $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, vale $\Delta H_c = 2820 \text{ kJ/mol}$, a 25 °C y 1 atm. Calcula ΔH_f° para este compuesto.



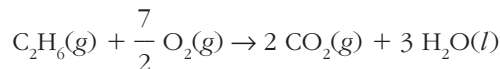
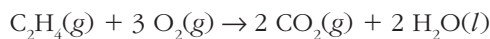
$$\begin{aligned} \Delta H_c &= 6 \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 6 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) \\ \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) &= 6 \times (-393,5) + 6 \times (-285,8) - (-2820) = -1255,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

18. Las entalpías de combustión del eteno y del etano son, respectivamente, -1410 kJ/mol y -1560 kJ/mol . Determina:

a) ΔH_f° para el etano y para el eteno.

b) Razona si el proceso de hidrogenación del eteno es endotérmico o exotérmico.

c) Calcula el calor que se desprende en la combustión de 50 g de cada gas.



$$\begin{aligned} \text{a) } \Delta H_f^\circ(\text{eteno}) &= 2\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_c(\text{eteno}) = \\ &= 2 \times (-393,5) + 2 \times (-285,8) - (-1410) = +51,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ(\text{etano}) &= 2\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 3\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_c(\text{etano}) = \\ &= 2 \times (-393,5) + 3 \times (-285,8) - (-1560) = -84,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

b) $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$. Como $\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_4)$, el proceso es exotérmico, ya que $\Delta H_r^\circ = 0$

$$\text{c) Eteno} = \frac{-1410 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{28 \text{ g}} \times 50 \text{ g} = -2518 \text{ kJ de calor}$$

$$\text{Etano} = \frac{-1560 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{30 \text{ g}} \times 50 \text{ g} = -2600 \text{ kJ de calor}$$

19. Explica por qué los cálculos que se realizan con energías de enlace son solo aproximados. Pon ejemplos.

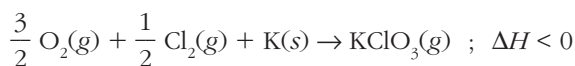
Las energías de enlace son, en general, valores medios. Por eso, los cálculos solo pueden ser aproximados. Así, por ejemplo, el valor de la energía del enlace O—H que se tabula procede de tener en cuenta muchas moléculas: agua, alcoholes, etc.

20. La reacción de descomposición del $\text{KClO}_3(\text{s})$ para dar $\text{KCl}(\text{s})$ y $\text{O}_2(\text{g})$ tiene una entalpía estándar de $-22,3 \text{ kJ}$. Si $\Delta H_f^\circ(\text{KCl}, \text{s}) = -436,7 \text{ kJ/mol}$, calcula $\Delta H_f^\circ(\text{KClO}_3, \text{s})$. Explica qué indica el signo de la entalpía calculada.

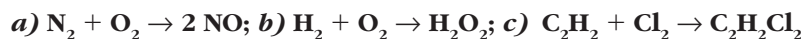


$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{KCl}, \text{s}) - \Delta H_f^\circ (\text{KClO}_3, \text{s}); \Delta H_f^\circ (\text{KClO}_3, \text{s}) = -436,7 - (-22,3) = -414,4 \text{ kJ/mol}$$

El signo de la entalpía indica que la reacción de formación de KClO_3 a partir de sus elementos es exotérmica:



21. A partir de valores tabulados de energía de enlace (tabla 2, unidad 3), calcula los valores aproximados de ΔH_r° para los procesos:



a) $\Delta H_r^\circ \approx E_e (\text{N}\equiv\text{N}) + E_e (\text{O}=\text{O}) + 2 E_e (\text{N}=\text{O}) = 946 + 498 - 2 \times 590 = +264 \text{ kJ}$

b) $\Delta H_r^\circ \approx E_e (\text{H}-\text{H}) + E_e (\text{O}=\text{O}) - 2 E_e (\text{H}-\text{O}) - E_e (\text{O}-\text{O}) = 436 + 498 - 2 \times 464 - 142 = -136 \text{ kJ}$

c) $\Delta H_r^\circ \approx E_e (\text{C}\equiv\text{C}) + E_e (\text{Cl}-\text{Cl}) - E_e (\text{C}=\text{C}) - 2 E_e (\text{C}-\text{Cl}) = 837 + 243 - 611 - 2 \times 339 = -209 \text{ kJ}$

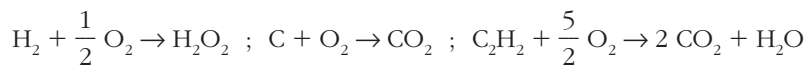
22. Para los siguientes combustibles, se facilita entre paréntesis la entalpía de combustión en kJ/mol: H_2 (-242), C (-394), C_2H_2 (-1256), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (-1235) y CH_4 (-802). ¿Cuál de ellos tiene un mayor poder calorífico por gramo de combustible? ¿Cuál consume más oxígeno por gramo de combustible?

$$\text{H}_2: -242 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ g}} = -121 \text{ kJ/g}; \text{ C: } -394 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{12 \text{ g}} = -32,8 \text{ kJ/g}$$

$$\text{C}_2\text{H}_2: -1256 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{26 \text{ g}} = -48,3 \text{ kJ/g}; \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH: } -1235 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{46 \text{ g}} = -26,8 \text{ kJ/g}$$

$$\text{CH}_4: -802 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{16 \text{ g}} = -50,1 \text{ kJ/g}$$

El hidrógeno, H_2 , tiene el mayor poder calorífico por gramo de combustible. Las correspondientes reacciones de combustión son:



Por tanto, el hidrógeno es igualmente el combustible que consume más oxígeno por gramo.

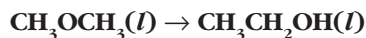
23. Por medio de las energías de enlace tabuladas (tabla 2, unidad 3), obtén un valor aproximado de la entalpía de la reacción: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2$.

¿Se trata de un proceso endotérmico o exotérmico?

$$\Delta H_r^\circ = E_e (\text{O}-\text{O}) - \frac{1}{2} E_e (\text{O}=\text{O}) = 142 - \frac{1}{2} \times 498 = -107 \text{ kJ}$$

El proceso es exotérmico (véase figura 15 de la unidad 7).

- 24. Las entalpías estándar de combustión del etanol y del éter metílico, dos disolventes orgánicos muy utilizados en el laboratorio, son, a 25 °C, $-1\,235\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $-1\,247\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente. Calcula ΔH_r , a 25 °C, para el proceso:**



La reacción propuesta puede obtenerse como la combustión del éter metílico menos la combustión del etanol:

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_c^\circ (\text{éter}) - \Delta H_c^\circ (\text{alcohol}) = -1\,247 - (-1\,235) = -12\text{ kJ}$$

- 25. Suponer que la entalpía estándar de formación de todos los elementos puros es nula “a cualquier temperatura”, ¿no viola algún principio básico? ¿Significa eso que la entalpía no varía con la temperatura?**

No, ya que se trata de un nivel “relativo” para el cálculo de las entalpías de reacción a una determinada temperatura. Es como suponer que la altura del suelo del laboratorio vale $h = 0$ en experimentos de caída de objetos. Por supuesto, la entalpía de cualquier sustancia, cuyo valor absoluto no se puede conocer, aumenta con la temperatura.

Espontaneidad de los procesos químicos

- 26. Enuncia el segundo principio de la termodinámica usando el concepto de entropía.**

La entropía de un sistema aislado nunca disminuye en un proceso espontáneo.

- 27. ¿Puede disminuir la entropía de un sistema? ¿No es una violación del segundo principio? Pon ejemplos.**

Sí puede disminuir; para ello, basta que ceda calor a temperatura constante. Esto no viola el segundo principio; solo la entropía de un sistema aislado no puede disminuir espontáneamente. El agua líquida, cuando se congela a 0 °C, disminuye su entropía.

- 28. Calcula el aumento de entropía que experimenta un cuerpo que, en contacto con un foco térmico a 250 °C, recibe 43,2 kJ de calor.**

$$\Delta S \geq \frac{q}{T} ; \Delta S \geq \frac{43,2\text{ kJ}}{(250 + 273)\text{ K}} ; \Delta S \geq 82,6\text{ J/K}$$

- 29. A diferencia de lo que sucede con U , H y G , se pueden obtener entropías absolutas de cualquier sustancia. ¿Serán nulas las entropías de los elementos puros? ¿Puede ser negativa la entalpía absoluta de alguna sustancia a 25 °C?**

El tercer principio de la termodinámica (no estudiado en el texto) permite calcular entropías absolutas. Estas entropías absolutas son siempre positivas, tanto para elementos puros como para compuestos.

Como la entropía absoluta siempre crece al aumentar la temperatura desde el cero absoluto, no existen entropías absolutas negativas, ni a 25 °C ni a ninguna otra temperatura.

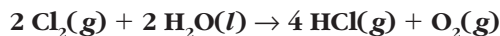
30. Justifica la importancia de la energía libre de Gibbs a la hora de predecir la espontaneidad de un proceso químico.

La energía libre de Gibbs permite predecir la espontaneidad de cualquier proceso a p y T constantes. Para ello, basta calcular ΔG del sistema, mientras que el criterio de espontaneidad basado en la entropía exige el cálculo de ΔS ¡del universo!

31. Para cierto proceso, tenemos los siguientes valores: $\Delta H = -240$ kJ y $\Delta S = -110$ J/K. Suponiendo que, aproximadamente, los valores de ΔH y ΔS no varían con la temperatura, ¿a qué temperatura alcanzará el equilibrio el sistema?

$$\text{En el equilibrio, } \Delta G = 0 \ ; \ T_{eq} = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{-240 \cdot 10^3 \text{ J}}{-110 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}} = 2182 \text{ K}$$

32. Determina si el proceso:



es espontáneo en condiciones estándar. Usa, para ello, los valores tabulados de ΔG_f° (véase apéndice del libro).

$\Delta G_r^\circ = 4 \Delta G_f^\circ (\text{HCl}, \text{g}) - 2 \Delta G_f^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 4 \times (-95,3) - 2 \times (-237,1) = +93$ kJ
El proceso no es espontáneo en condiciones estándar.

33. Indica qué parejas de valores de ΔH y ΔS no conducen nunca a un estado de equilibrio en el sistema.

Si $\Delta H > 0$ y $\Delta S < 0$, $\Delta G > 0$ a cualquier T . Por otra parte, si $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$ a cualquier T . En estos dos casos no hay estado de equilibrio posible.

34. A 25 °C, tenemos:



Para esa misma reacción, $\Delta G_r^\circ = -257,19$ kJ. ¿A qué temperatura ya no será espontánea la reacción, en condiciones estándar?

$$\text{Como } \Delta G_r^\circ = 4 \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ, \Delta S_r^\circ = \frac{-282,98 \text{ kJ} + 257,19 \text{ kJ}}{(25 + 273) \text{ K}} = -86,5 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

Suponiendo que ΔH_r° y ΔS_r° son constantes con la temperatura, será:

$$T_{eq} = \frac{-282,98 \text{ kJ}}{-86,5 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}} = 3271 \text{ K. Si } T > T_{eq}, \text{ el proceso deja de ser espontáneo.}$$

35. Para cierta reacción química $\Delta H_r^\circ = +8$ kJ y $\Delta S_r^\circ = +90$ J · K⁻¹. Delimita los márgenes de temperatura en los que la reacción es o no espontánea. Suponer que ΔH_r° y ΔS_r° no varían con la temperatura.

$$T_{eq} = \frac{\Delta H_r^\circ}{\Delta S_r^\circ} = \frac{8 \text{ kJ}}{0,09 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}} = 89 \text{ K. Entre 0 y 89 K, el proceso no es espontáneo } (\Delta G > 0).$$

Por encima de 89 K, el proceso es espontáneo ($\Delta G < 0$).

36. ¿Será espontánea, a 25 °C, la reacción: $C(s, \text{grafito}) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$? Calcula, primero, ΔH_f° y ΔS_f° . Después, aplica la ecuación de Gibbs. Datos a 25 °C:

Sustancia	ΔH_f° (kJ · mol ⁻¹)	S° (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)
C(s, grafito)	0	+5,70
H ₂ O(g)	-241,80	+188,80
CO(g)	-110,50	+197,70
H ₂ (g)	0	+130,60

En la tabla se recogen los datos de ΔH_f° y S° para las sustancias implicadas, tomados del apéndice del libro. Se observa que S° , la entropía absoluta, es positiva y no nula para elementos puros.

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ (CO, g) - \Delta H_f^\circ (H_2O, g) = -110,5 - (-241,8) = +131,3 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_r^\circ = S^\circ (CO, g) + S^\circ (H_2, g) - S^\circ (C, \text{grafito}) - S^\circ (H_2O, g) = 197,7 + 130,7 - 5,7 - 188,8 = +133,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ = 131,3 - 298 \times 0,1339 = +91,4 \text{ kJ}$. El proceso no es espontáneo en esas condiciones.

37. Para el proceso: $H_2(g) + 1/2 O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$. Calcula:

a) ΔS_r° ; b) ¿Por qué las entropías de $H_2(g)$ y $O_2(g)$ no son nulas?; c) Si $\Delta S_r^\circ < 0$, ¿será espontáneo el proceso?

a) Para la reacción propuesta, será:

$$\Delta S_r^\circ = S^\circ (H_2O, l) - S^\circ (H_2, g) - \frac{1}{2} S^\circ (O_2, g) = 69,9 - 130,7 - \frac{1}{2} \times 205,1 = -163,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

b) Las entropías tabuladas no son entropías de formación, sino entropías absolutas, cuyo valor se calcula suponiendo que $S^\circ = 0$ cuando $T = 0 \text{ K}$. Estas entropías absolutas son siempre positivas y su valor a 25 °C no es nulo para ninguna sustancia.

c) Aunque $\Delta S_r^\circ < 0$, el proceso es espontáneo, ya que $\Delta G_r^\circ < 0$. La disminución de entropía solo afecta a la espontaneidad si se trata de un sistema aislado, que no es el caso. Para aplicar el criterio de la entropía a un sistema cualquiera, hay que obtener $\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}}$.

7

CINÉTICA QUÍMICA

SOLUCIONES A LAS CUESTIONES DE INICIACIÓN

1. **Razona la veracidad o la falsedad de la siguiente afirmación: “Un catalizador es una sustancia que hace que se lleve a cabo una reacción química que antes no tenía lugar”.**

La proposición es falsa. Lo único que hace un catalizador es aumentar la velocidad de una determinada reacción química, pero no influye para nada en sus magnitudes termodinámicas. Por tanto, una reacción que antes no tenía lugar espontáneamente tampoco transcurrirá por añadir un catalizador.

2. **¿Por qué guardamos los alimentos en el frigorífico? ¿Qué queremos evitar?**

La velocidad de una reacción química aumenta extraordinariamente con la temperatura. Por tanto, al bajarla, disminuimos la velocidad con que se descomponen los alimentos y, gracias a ello, duran más en buenas condiciones.

3. **¿Por qué no vemos arder espontáneamente una hoja de papel, cuando sabemos que es un proceso muy favorable termodinámicamente?**

Porque el proceso, al tener una elevada energía de activación, transcurre muy lentamente.

4. **Muchos de los procesos que tienen lugar en el organismo son cinéticamente desfavorables; es decir, sería necesaria una alta temperatura para que se produjeran. ¿Cómo es posible entonces que ocurran en nuestro cuerpo si la temperatura media es de 37 °C?**

Por la presencia de los catalizadores biológicos, o enzimas, que disminuyen la energía de activación del proceso.

7

CINÉTICA QUÍMICA

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES PROPUESTAS
EN EL INTERIOR DE LA UNIDAD

1. En la reacción



la ecuación cinética toma la expresión: $v = k[A]^2[B]^2$. Indica los órdenes parciales, el orden total de reacción y obtén las unidades de la constante cinética.

El orden parcial de A es $\alpha = 2$; el de B es $\beta = 2$ y el de C, $\gamma = 0$. El orden total es $2 + 2 + 0 = 4$. En este caso, las unidades de la constante cinética son: $M^{-3} \cdot t^{-1}$ o $\text{mol}^{-3} \cdot L^3 \cdot t^{-1}$.

2. La ecuación cinética del proceso químico



en disolución acuosa es $v = k[H_2O_2][I^-]$. Determina el valor de k sabiendo que $v_{\text{inicial}} = 1,15 \cdot 10^{-6} M \cdot s^{-1}$ cuando $[H_2O_2]_{\text{inicial}} = 0,01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ y $[I^-]_{\text{inicial}} = 0,01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

$$k = \frac{v}{[H_2O_2][I^-]} ; \text{ por tanto, } k = \frac{v_{\text{inicial}}}{[H_2O_2]_{\text{inicial}} \cdot [I^-]_{\text{inicial}}} ;$$

$$k = \frac{1,15 \cdot 10^{-6} M \cdot s^{-1}}{0,010 M \times 0,010 M} ; k = 1,15 \cdot 10^{-2} M^{-1} \cdot s^{-1}$$

3. La descomposición de la sustancia A sigue una cinética de segundo orden, cuya constante vale $k = 0,82 \text{ mol}^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$. Si $[A]_0 = 0,5 \text{ mol/L}$, obtén $[A]$ cuando hayan transcurrido 3 s.

El proceso es $A \longrightarrow$ productos y $v = k[A]^2$. La integración de la ecuación de velocidad

dad $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$ da $[A] = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 kt}$ (véase fig. 2 del texto). Sustituyendo, queda:

$$[A] = \frac{0,5 \text{ mol} \cdot L^{-1}}{1 + 0,5 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 0,82 \text{ mol}^{-1} \cdot L \cdot s^{-1} \times 3 \text{ s}} ; [A] = 0,224 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

4. Indica la molecularidad de cada una de las etapas elementales del mecanismo de reacción propuesto en el ejercicio resuelto 2.

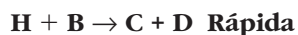
En la primera etapa, la molecularidad es 1 para el proceso directo, y 2 para el proceso inverso. En la segunda etapa, la molecularidad es 3.

5. ¿Hay algún intermedio de reacción en dicho mecanismo?

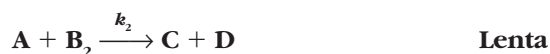
Los átomos de yodo, I, son un intermedio de reacción.

6. Para la reacción $A + 2B \rightarrow C + D$, la ecuación cinética es $v = k[A][B]$.

a) Comprueba que la ley de velocidad es compatible con el mecanismo:



b) Muestra que el siguiente mecanismo es incorrecto, aunque la suma de las etapas elementales da la ecuación química global:



a) La suma de las dos etapas da la ecuación global. Además, como son dos etapas consecutivas, la lenta determina la cinética. Por tanto, $v \approx v_1 = k[A][B]$.

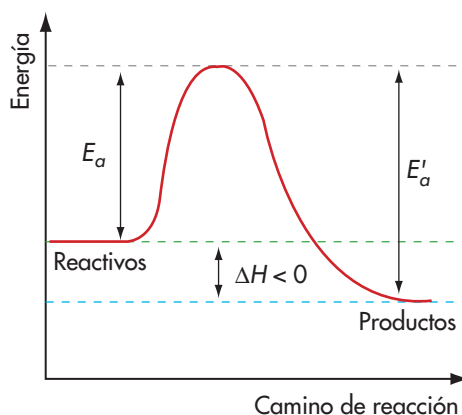
b) El mecanismo no es correcto porque conduciría a la ecuación cinética $v = k_2[A][B_2]$. En consecuencia, la ecuación cinética en función de $[A]$ y $[B]$ adopta una expresión muy compleja.

7. ¿Es correcto decir que las reacciones en fase gaseosa son, en general, más rápidas que las mismas reacciones en disolución, por la mayor frecuencia de choques moleculares de las primeras?

Sí, es correcto. Además, la energía cinética de las moléculas es mayor.

8. La energía de activación para la reacción $A + B \rightarrow C + D$ es de 30 kJ. Si la de su inversa es de 55 kJ, el proceso directo, ¿es exotérmico o endotérmico?

Como se aprecia en la figura inferior, $E_a' = 55$ kJ es mayor que $E_a = 30$ kJ. El proceso directo es exotérmico: $\Delta H = -25$ kJ.



9. Energéticamente hablando, ¿cómo es la formación del complejo activado desde los reactivos? ¿Y partiendo desde los productos?

La formación del complejo activado es endotérmica tanto desde los reactivos como desde los productos.

10. Para cierta reacción acuosa se ha propuesto el siguiente mecanismo:



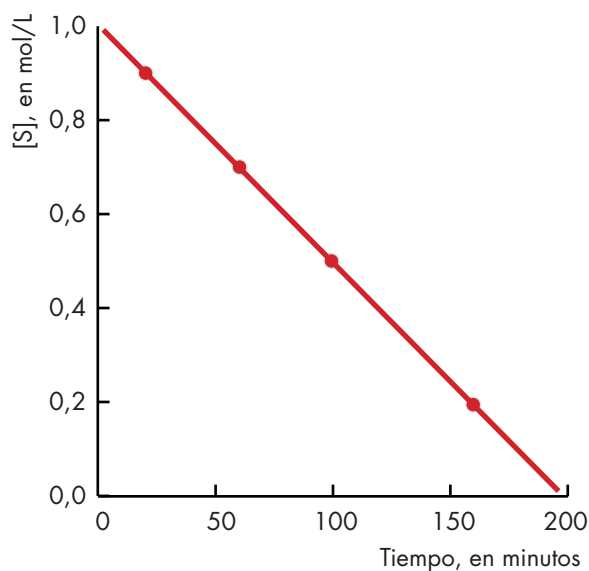
¿Cuál es la especie que actúa como catalizador? ¿Qué sustancia se podría añadir a la mezcla para aumentar la velocidad del proceso?

Los iones hidróxido, OH^- , actúan como catalizador. La especie NHNO_2^- es un intermedio de reacción. Cualquier sustancia que actúe como base en medio acuoso, NaOH, por ejemplo, aumentará la velocidad del proceso.

11. La variación de la concentración de sustrato, [S] (mol/L), con el tiempo, t (min), para una catálisis enzimática es:

[S]	1,00	0,90	0,70	0,50	0,20
t	0	20	60	100	160

Representa dicha variación en una gráfica de [S] frente a t y deduce el orden parcial de reacción del sustrato.



Como se aprecia en la figura adjunta, la variación es lineal, es decir, $[\text{S}] = [\text{S}]_0 - kt$. Por tanto, se trata de una cinética de orden cero (véase figura 2 del texto): la variación es constante, es decir, no depende de [S].

12. Explica por qué la acción catalítica de los enzimas tiene un carácter muy específico.

La catálisis enzimática es muy específica, porque cada enzima cataliza, en general, una sola reacción. El mecanismo llave-cerradura da una explicación simple: solo el sustrato que “encaja” en el sitio activo del enzima sufre la reacción catalizada por el enzima.

7

CINÉTICA QUÍMICA

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES DE FINAL DE UNIDAD

Velocidad de una reacción química

1. Señala cuáles de las siguientes proposiciones son correctas: *a)* las unidades de la velocidad de reacción dependen de cada tipo de reacción; *b)* las unidades de la velocidad de reacción son habitualmente $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; *c)* la velocidad de reacción no tiene unidades.

a) Incorrecta. Las unidades no dependen del tipo de reacción. *b)* Correcta. *c)* Incorrecta. La velocidad de reacción tiene unidades de concentración dividido por tiempo.

2. En el proceso $\text{A} + 2 \text{B} \rightarrow \text{C} + 3 \text{D}$, la velocidad inicial de la reacción es $v_{\text{inicial}} = 4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Calcula las velocidades iniciales de consumo de A y B, y las velocidades iniciales de formación de C y D.

Por la definición de v , la velocidad de consumo de A coincide con v , $4 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$, y la B es $2v$, $8 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$. Igualmente, la velocidad de formación de C coincide con v , $4 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$, y la de D es $3v$, $12 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$.

3. Un recipiente hermético de 5 L contiene inicialmente 0,4 mol de la sustancia A que sufre la reacción $2 \text{A} \rightarrow \text{B} + 2 \text{C}$. Al cabo de 200 s, quedan 0,2 mol de A. *a)* Calcula la velocidad media de reacción en ese tiempo; *b)* determina las concentraciones finales de B y C; *c)* obtén el número total de moles que contiene el recipiente en el instante final.

$$a) v_{\text{media}} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{0,2/5 - 0,4/5}{200} ; v_{\text{media}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$b) [\text{B}]_{\text{final}} = \frac{[\text{A}]_0}{2} = \frac{0,4/5}{2} = 0,04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ y } [\text{C}]_{\text{final}} = [\text{A}]_0 = 0,08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

c) Al final, habrá $0,2 + 0,4 = 0,6$ mol en el recipiente.

4. En el proceso $2 \text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$, la concentración del reactivo A varía con el tiempo según: $[\text{A}] = 0,05 - 4 \cdot 10^{-4}t$, donde t está en minutos. *a)* Obtén la fórmula que da la velocidad de reacción del proceso; *b)* calcula la v_{inicial} ; *c)* calcula la velocidad al cabo de 25 min.

a) Como $[\text{A}]$ varía linealmente con t , la cinética es de orden cero; por tanto, $v = k$.

$$b) \text{ Como } v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{A}]}{dt}, \text{ será: } v = -\frac{1}{2} (-4 \cdot 10^{-4}) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Se observa que v es constante, no depende de t , así que:

$$v_{\text{inicial}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

c) Como v es constante, al cabo de 25 min, $v = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

Ecuación cinética

5. La reacción $A + 2 B \rightarrow 2 C + D$ es de primer orden con respecto a cada uno de los reactivos. Escribe la ecuación cinética, calcula el orden total de reacción e indica las unidades de k .

La ecuación cinética es $v = k[A][B]$. El orden total es $1 + 1 = 2$. Las unidades de k son $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

6. El ácido oxálico, $\text{HOOC}-\text{COOH}$, reacciona en agua con el ion permanganato, MnO_4^- , según:



y la ley de velocidad es:

$$v = k[\text{MnO}_4^-][\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2]$$

¿Cuál es el orden de reacción con respecto a cada reactivo? ¿Y el orden total? ¿Coinciden con los coeficientes estequiométricos? ¿Por qué?

El orden de reacción es 1 respecto a $\text{MnO}_4^-(ac)$, 1 respecto a $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, y 0 respecto a H^+ . El orden total es $1 + 1 + 0 = 2$. No coinciden con los coeficientes estequiométricos, lo cual indica que el mecanismo de reacción es complejo, con varias etapas. Normalmente ocurre esto, que no hay coincidencia.

7. El óxido de etileno, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, se descompone cuando se calienta según la ecuación química:



Se han observado los siguientes valores para la velocidad de reacción a 400°C :

Experiencia	$[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_{\text{inicial}}$ (mol/L)	v_{inicial} (M/s)
1	0,00271	$5,00 \cdot 10^{-7}$
2	0,00545	$1,04 \cdot 10^{-6}$

Encuentra la ecuación cinética y calcula el valor, con unidades, de la constante cinética.

Cuando se duplica $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_{\text{inicial}}$, la velocidad inicial se duplica igualmente. Por tanto:

$$v = k[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]$$

El valor de k es la media de las dos experiencias:

$$k = \frac{1,845 \cdot 10^{-4} + 1,908 \cdot 10^{-4}}{2} = 1,877 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

8. Para la siguiente reacción acuosa en presencia de OH^- , a cierta temperatura, se tiene:



$[\text{ClO}^-]_{\text{inicial}}$ (mol/L)	$[\text{OH}^-]_{\text{inicial}}$ (mol/L)	$[\text{I}^-]_{\text{inicial}}$ (mol/L)	v_{inicial} (M/s)
0,020	0,010	0,010	0,122
0,010	0,010	0,020	0,123
0,010	0,010	0,010	0,061
0,010	0,020	0,010	0,031

Encuentra la ley de velocidad y calcula el valor de la constante cinética.

En las experiencias 2^a y 3^a, $[\text{ClO}^-]_{\text{inicial}}$ y $[\text{OH}^-]_{\text{inicial}}$ son constantes. Cuando $[\text{I}^-]_{\text{inicial}}$ se reduce a la mitad, v_{inicial} también lo hace; por tanto, si escribimos la ecuación cinética como $v = k[\text{I}^-]^\alpha[\text{ClO}^-]^\beta[\text{OH}^-]^\gamma$, será $\alpha = 1$.

En las experiencias 1^a y 3^a, $[\text{OH}^-]_{\text{inicial}}$ y $[\text{I}^-]_{\text{inicial}}$ no cambian; cuando $[\text{ClO}^-]_{\text{inicial}}$ se reduce a la mitad, v_{inicial} lo hace igualmente, así que $\beta = 1$.

Finalmente, de las experiencias 3^a y 4^a, se obtiene que cuando $[\text{OH}^-]_{\text{inicial}}$ se duplica, v_{inicial} se reduce a la mitad; por tanto, $\gamma = -1$.

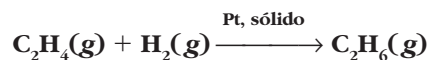
La ecuación cinética es $v = k[\text{I}^-][\text{ClO}^-][\text{OH}^-]^{-1}$ y calculamos la constante cinética mediante la expresión:

$$k = \frac{v_{\text{inicial}}}{[\text{I}^-]_{\text{inicial}}[\text{ClO}^-]_{\text{inicial}}[\text{OH}^-]_{\text{inicial}}^{-1}}$$

Elegimos el valor medio de las cuatro experiencias:

$$k = \frac{6,10 + 6,15 + 6,10 + 6,20}{4} ; k = 6,14 \text{ s}^{-1}$$

9. La hidrogenación del etileno a etano, según la ecuación:



es de primer orden con respecto a cada uno de los reactivos: a) escribe la ecuación cinética; b) si comprimimos una mezcla estequiométrica de reactivos hasta que la presión total se duplique (sin cambiar la temperatura), ¿cómo afectará a la velocidad inicial de reacción?

a) $v = k[\text{C}_2\text{H}_4][\text{H}_2]$

b) Si la presión total se duplica, la concentración de cada reactivo se duplica igualmente, porque el volumen total se ha reducido a la mitad. Por tanto, la velocidad de reacción será cuatro veces mayor.

10. La descomposición de P para dar Q + 2 R sigue una cinética de segundo orden con respecto a P: a) escribe las ecuaciones química y cinética del proceso; b) calcula el valor de k, si para una $[P]_{\text{inicial}} = 0,04 \text{ mol/L}$, se tiene que la velocidad inicial es $0,25 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$. Si la reacción transcurriera con iguales cantidades, pero en un reactor cuyo volumen fuese cuatro veces menor, ¿qué le sucedería a v?

a) La ecuación química es $P \rightarrow Q + 2 R$, mientras que la ecuación cinética es:

$$v = k[P]^2$$

b) Como $k = \frac{v}{[P]^2}$, a partir de los valores iniciales se obtiene:

$$k = \frac{0,25 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}}{(0,04 \text{ M})^2} = 156,3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Si el volumen se reduce cuatro veces, la concentración de P crece en la misma proporción; por tanto, la velocidad de reacción se multiplica por 16.

11. Para el proceso $R \rightarrow S + T$, k vale 0,025 (en las unidades habituales).

Si $[R]_0 = 0,8 \text{ mol/L}$, calcula [R] al cabo de 20 s, para las siguientes cinéticas referidas a dicha sustancia: a) orden cero; b) 1^{er} orden; c) 2^o orden.

a) $v = k$ y $[R] = [R]_0 - k \cdot t = 0,8 - 0,025 \times 20 = 0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

b) $v = k[R]$ y $[R] = [R]_0 e^{-k \cdot t} = 0,8 e^{-0,025 \times 20} = 0,49 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

c) $v = k[R]^2$ y $[R] = \frac{[R]_0}{1 + [R]_0 \cdot k \cdot t} = \frac{0,8}{1 + 0,8 \times 0,025 \times 20} = 0,57 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Mecanismos de reacción

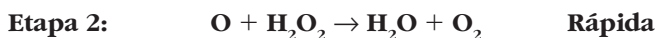
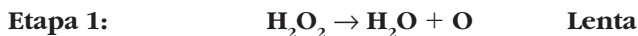
12. La descomposición natural del peróxido de hidrógeno:



sigue la ecuación cinética: $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]$. La reacción estudiada, ¿puede tener un mecanismo simple de una sola etapa? ¿Por qué?

No. Si ocurriese en una sola etapa, la ecuación cinética sería: $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]^2$

13 Se propone el siguiente mecanismo para la reacción de la actividad anterior:



a) Razona si es compatible con la ecuación cinética; b) indica la molecularidad de cada etapa; c) ¿hay algún intermedio de reacción?

a) Es aceptable, porque la suma de las dos etapas da la reacción global. Además, como la etapa 1 domina la cinética, $v \approx v_1 = k_1[\text{H}_2\text{O}_2]$.

b) La etapa 1 es unimolecular; la etapa 2 es bimolecular.

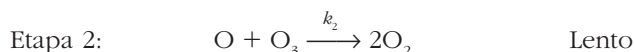
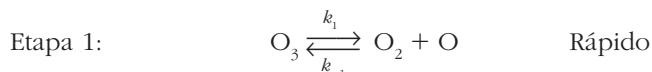
c) El oxígeno atómico, O, es un intermedio de reacción.

14. La descomposición del ozono: $2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$ tiene como ecuación cinética:

$$v = \frac{k[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}$$

Propón un mecanismo de reacción de dos etapas: la primera un proceso reversible y rápido, y la segunda, un proceso directo y lento. a) ¿Cuál es la molecularidad de cada etapa? b) ¿Hay intermedios de reacción?

Un mecanismo aceptable es:



La suma de las etapas de la ecuación global. Además, $v \approx v_2 = k_2[\text{O}][\text{O}_3]$, pero como la primera etapa es rápida, se alcanza el equilibrio, de forma que: $k_1[\text{O}_3] = k_{-1}[\text{O}_2][\text{O}]$.

De aquí, se obtiene, despejando $[\text{O}] = \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2]}$

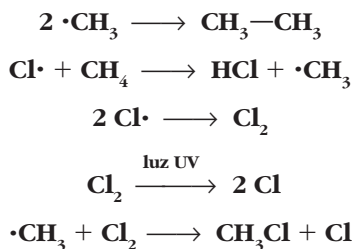
que sustituido en v da:

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = \frac{[\text{O}_3][\text{O}_3]}{[\text{O}_2]}, \text{ es decir, } v = k \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}$$

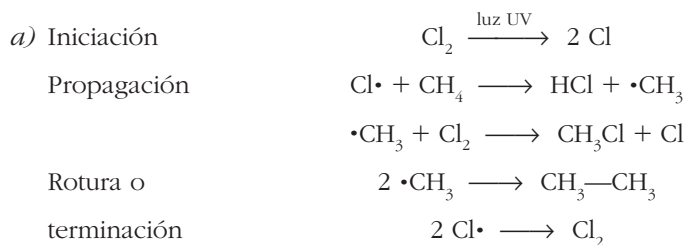
a) La primera etapa es unimolecular y la segunda, bimolecular.

b) El oxígeno atómico, O, es un intermedio de reacción.

15. El mecanismo de reacción del cloro, Cl_2 , con el metano, CH_4 , para dar clorometano, CH_3Cl , es una cadena que inicia la disociación del Cl_2 inducida por la luz. Desordenadas, las etapas elementales del mecanismo son:



a) Coloca las etapas en el orden siguiente: iniciación, propagación de la cadena, rotura o terminación; b) indica la molecularidad de cada etapa y la presencia de intermedios de reacción; c) la cloración del metano, ¿origina algún producto secundario?



- b) Todas las etapas son bimoleculares, excepto la de iniciación, que es unimolecular. Son intermedios de reacción los radicales $\text{Cl}\cdot$ y $\cdot\text{CH}_3$.
- c) Como productos secundarios se origina etano, $\text{CH}_3\text{—CH}_3$.

Factores que influyen en v

16. Suponiendo que la velocidad de reacción entre gases y sólidos sea proporcional a la superficie externa del sólido, calcula cuánto aumenta v si un sólido cúbico de 2 cm de arista se divide en: a) cubos de 1 mm de arista, y b) esferas de 1 μm de diámetro.

a) Un cubo de 2 cm tiene un volumen de 8 cm^3 y una superficie de 24 cm^2 . De él salen 8000 cubos de 1 mm de arista, cuya superficie total es 480 cm^2 . Por tanto, v se multiplica por 20.

b) Como el volumen de una esfera de 1 μm de diámetro es:

$$V = \frac{4\pi (0,5 \cdot 10^{-4}\text{ cm})^3}{3} = 5,24 \cdot 10^{-13}\text{ cm}^3$$

el cubo de 2 cm de arista da lugar a $\frac{8}{5,24} \cdot 10^{13} = 1,53 \cdot 10^{13}$ esferas.

La superficie de estas esferas es: $S = 1,53 \cdot 10^{13} \times 4\pi \times (0,5 \cdot 10^{-4}\text{ cm})^2$;
 $S = 4,18 \cdot 10^5\text{ cm}^2$, así que la velocidad se multiplica por $\frac{4,8 \cdot 10^5}{24} = 2 \cdot 10^4$

17. Razona la veracidad de la siguiente proposición: “El aumento de temperatura acelera las reacciones endotérmicas, pero frena las reacciones exotérmicas”.

Es incorrecto. Un aumento de temperatura acelera, en general, cualquier tipo de reacción, sea exotérmica o endotérmica.

18. La energía de activación de cierto proceso de segundo orden es 85 kJ/mol. Si k vale 4,55 a 200 °C, ¿cuál es su valor, con unidades, a 300 °C? Calcula el factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius.

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right); \ln\left(\frac{4,55}{k_2}\right) = \frac{85 \cdot 10^3}{8,314} \left(\frac{1}{573} - \frac{1}{473}\right), \text{ de donde se obtiene:}$$

$$k_2 = 197,8\text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Las unidades se obtienen sabiendo que la cinética es de 2º orden. Como $k = Ae^{-E_a/RT}$, el factor preexponencial valdrá: $A = 1,11 \cdot 10^{10}\text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

19. La constante cinética de una reacción de primer orden es 0,82 a 25 °C. Calcula el valor de la energía de activación del proceso, sabiendo que a 100 °C la constante es 2,44.

Usamos la misma expresión que en la actividad anterior. Por tanto, será:

$$\ln\left(\frac{0,82}{2,44}\right) = \frac{E_a}{8,314} \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{298}\right); E_a = 13,4\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Teorías de reacción y catálisis

- 20. Explica, según la teoría de colisiones, por qué para dos reacciones con los mismos reactivos, la que transcurre en disolución suele ser más lenta que la realizada en fase gaseosa.**

En fase gaseosa, la frecuencia de colisiones es muy superior. Además, la energía cinética de las especies es superior.

- 21. ¿Es correcto afirmar que un inhibidor actúa aumentando la energía de activación del proceso? Si no es así, ¿cómo actúa?**

No es correcto. Si fuera así, no tendría ningún efecto, ya que los reactivos seguirían la ruta más favorable. Los inhibidores suelen actuar bloqueando la acción de intermedios de reacción necesarios para que el proceso progrese.

- 22. Si en una reacción añadimos un catalizador, razona si las siguientes proposiciones son verdaderas o falsas: a) la entalpía de reacción disminuye; b) la reacción se hace más espontánea; c) la energía de activación aumenta; d) se llega más rápido al equilibrio reactivos-productos.**

a) y b) Falsas. Los catalizadores no actúan sobre las variables termodinámicas del proceso.

c) Falsa. La energía de activación disminuye.

d) Verdadera. La presencia de un catalizador hace que se alcance más rápidamente el equilibrio.

- 23. En la descomposición de un cicloalcano gas, encontramos $\Delta H = -250$ kJ/mol y $E_a = 90$ kJ/mol. La presencia de platino reduce E_a a 27 kJ/mol. a) ¿La reacción inversa es exotérmica o endotérmica? b) Para el proceso inverso, calcula la energía de activación con y sin catálisis.**

a) La reacción inversa es endotérmica, porque la directa es exotérmica.

b) La energía de activación sin catálisis es $250 + 90 = 340$ kJ/mol; con catálisis será $250 + 27 = 277$ kJ/mol.

- 24. A la vista del mecanismo propuesto en el texto para la catálisis enzimática, razona en qué condiciones la velocidad de la reacción no depende de la concentración del sustrato.**

Si hay un gran exceso de sustrato, todo el enzima está en la forma ES, y la velocidad global, que depende de la segunda etapa, $ES \rightarrow E + P$, es independiente de [S].

En tal caso, $[ES] = [E]_0$ y $v = k[E]_0$, es decir, v es constante e independiente de [S].

8

EQUILIBRIO QUÍMICO

SOLUCIONES A LAS CUESTIONES DE INICIACIÓN

1. **¿Es correcta la siguiente afirmación: “El proceso de evaporación que experimenta un líquido en un recipiente cerrado es un ejemplo de equilibrio dinámico entre las moléculas que abandonan la fase líquida y las moléculas que se incorporan a ella”.**

Sí. Con la misma velocidad con que un determinado número de moléculas abandona la fase líquida, se incorporan a ella el mismo número de moléculas de la fase gaseosa.

2. **Razona la veracidad o la falsedad de la siguiente afirmación: “Una reacción química alcanza el equilibrio cuando cesa la actividad química de todas las sustancias presentes en ese momento”.**

Falsa. En el equilibrio químico siguen teniendo lugar los procesos directo e inverso, ambos a la misma velocidad. De esta forma, la concentración de todas las especies presentes en el equilibrio permanece constante.

3. **Para la reacción: $2 \text{NO}_2 \rightarrow 2 \text{NO} + \text{O}_2$, se dispone inicialmente de 1 mol de dióxido de nitrógeno. ¿Podemos afirmar que en el estado final de equilibrio tendremos 1 mol de NO y 0,5 moles de O_2 ?**

No. Lo que indica la estequiometría de la reacción es que, por cada mol que haya reaccionado de NO_2 , se formará igual cantidad de NO y la mitad de O_2 . Pero, al ser un equilibrio químico, el proceso inverso también tiene lugar, por lo que no todo el NO_2 se habrá descompuesto.

4. **Señala los enunciados falsos que completan el texto “Un catalizador es una sustancia que adicionada a un proceso de equilibrio...”: a) aumenta la extensión de la reacción hacia los reactivos; b) aumenta la extensión de la reacción hacia los productos; c) conduce a una nueva situación de equilibrio; d) ninguna de las respuestas anteriores es válida. En caso afirmativo, enunciar la respuesta correcta.**

a) Falsa. b) Falsa. c) Falsa. d) Verdadera. Un catalizador aumenta la velocidad con la que transcurren los procesos directo e inverso.

8

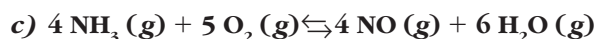
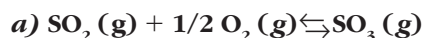
EQUILIBRIO QUÍMICO

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES PROPUESTAS
EN EL INTERIOR DE LA UNIDAD

1. Explica brevemente qué significa que el equilibrio químico es un proceso dinámico.

Equilibrio dinámico significa que los procesos químicos no se han detenido y siguen activos, pero que la igualación de la velocidad de los procesos directo e inverso provoca una estabilización de las concentraciones de reactivos y productos.

2. Escribe la expresión de la constante de equilibrio para las siguientes reacciones reversibles:



$$a) \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g}) ; K_c = \frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2][\text{O}_2]^{1/2}}$$

$$b) 2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g}) ; K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]}$$

$$c) 4 \text{NH}_3(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{NO}(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) ; K_c = \frac{[\text{NO}]^4[\text{H}_2\text{O}]^6}{[\text{NH}_3]^4[\text{O}_2]^5}$$

3. La reacción $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$ tiene, a 448 °C, un valor de la constante K_c de 50. Se introducen en un recipiente cerrado 1 mol de yodo y 2 moles de hidrógeno. Calcula la composición final de la mezcla expresada en moles.

Equilibrio de reacción: $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g}) ; K_c = 50$

Moles iniciales: 1 2 -

Moles equilibrio: $1 - x$ $2 - x$ $2x$

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2][\text{H}_2]} ; 50 = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{1-x}{V}\right)\left(\frac{2-x}{V}\right)} ; 50 = \frac{4x^2}{2 - 3x + x^2}$$

de aquí se obtiene la ecuación: $46x^2 - 150x + 100 = 0$, cuya única solución aceptable es $x = 0,934$ mol. Por tanto, al final, en el equilibrio, será:

$$n_{\text{I}_2} = 0,066; n_{\text{H}_2} = 1,066; n_{\text{HI}} = 1,868$$

4. A 473 K la constante de equilibrio K_c para la reacción:



es 0,65.

En un recipiente cerrado de 2 litros se introducen 0,030 moles de nitrógeno, 0,025 moles de hidrógeno y 0,080 moles de amoníaco.

a) Indica si el sistema se encuentra en equilibrio.

b) En caso negativo, predice en qué sentido se desplazará la reacción.

a) $Q_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{(0,080/2)^2}{(0,030/2)(0,025/2)^3} = 5,5 \cdot 10^4$. Como $Q_c > K_c$, el sistema no está en equilibrio.

b) El sistema evoluciona hacia la izquierda, es decir, hacia la descomposición del amoníaco.

5. Deduce la expresión que relaciona K_c y α para la reacción de descomposición del pentacloruro de fósforo que aparece en la tabla 2 de esta unidad.

Reacción de equilibrio: $\text{PCl}_5 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$

Concentraciones iniciales: C_0 - -

Concentraciones en equilibrio: $C_0(1 - \alpha)$ $C_0\alpha$ $C_0\alpha$

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{C_0\alpha \cdot C_0\alpha}{C_0(1 - \alpha)} ; K_c = \frac{C_0\alpha^2}{1 - \alpha}$$

6. En un matraz de 1 litro en el que se ha hecho el vacío, se introducen 6,66 gramos de N_2O_4 y se calienta a 35 °C. En esas condiciones, el N_2O_4 se disocia según la ecuación:



siendo la presión total en el equilibrio 2,17 atm. Calcula:

a) El grado de disociación en esas condiciones.

b) El valor de K_c .

Reacción de equilibrio: $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (\text{g})$

Moles iniciales: 6,66/92 -

Moles en equilibrio: 0,0724 - x 2x

Moles totales: $n = (0,0724 - x) + 2x = x + 0,0724$

Aplicamos la ecuación de los gases ideales: $pV = nRT$; $n = \frac{pV}{RT}$

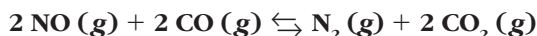
$$n = \frac{2,17 \text{ atm} \times 1 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (35 + 273) \text{ K}} = 0,0859 \text{ mol}$$

Por tanto, $x = n - 0,0724 = 0,0135 \text{ mol}$.

a) El grado de disociación es $\alpha = \frac{0,0135}{0,0724} = 0,19$ (19%)

$$b) K_c = \frac{[\text{NO}_2]_{eq}^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]_{eq}} = \frac{(0,027/1)^2}{0,0589/1} ; K_c = 1,24 \cdot 10^{-2}$$

7. Para el equilibrio:



se sabe que $\Delta H < 0$. Indica tres formas de actuar sobre el equilibrio que reduzcan la formación de CO, gas muy tóxico.

- Reducir la temperatura.
- Aumentar la presión.
- Retirar el CO_2 formado.

8. La sílice impregnada de cloruro de cobalto (II) se emplea como indicador de humedad (fig. 14) debido al cambio de color que presenta el equilibrio:

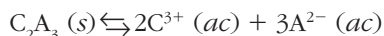


La aparición de color azul, ¿significa que el aire está seco o húmedo? ¿Por qué?

La aparición de color azul indica que el aire está seco. En tal caso, el equilibrio está desplazado hacia la derecha. Cuando aparece el color rosa, es porque la sílice está impregnada de humedad.

9. Encuentra la expresión general que relaciona solubilidad y la constante de solubilidad para una sal del tipo C_2A_3 .

Equilibrio iónico de solubilidad:



Por tanto, $[\text{C}^{3+}] = 2S$ y $[\text{A}^{2-}] = 3S$, donde S es la solubilidad, en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, de C_2A_3

Así que, $K_s = [\text{C}^{3+}]^2[\text{A}^{2-}]^3 = (2S)^2(3S)^3$; $K_s = 108 S^5$

10. Justifica si se formará o no precipitado de cloruro de plata, al añadir 500 mL de una disolución 0,1 M de AgNO_3 a 250 mL de una disolución 0,01 M de NaCl .

$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \frac{0,1 \times 0,5}{0,75} \cdot \frac{0,01 \times 0,25}{0,75} = 2,2 \cdot 10^{-4}$. Como el producto iónico es mayor que K_s , sí precipitará $\text{AgCl} (\text{s})$.

11. Una disolución de 1,00 L contiene 5,00 g de iones F^- y 5,00 g de iones SO_4^{2-} . Se añade poco a poco una disolución que contiene iones Ba^{2+} . Indica qué sal precipitará primero.

Suponiendo que el volumen total no cambia, la concentración de Ba^{2+} que provoca precipitación es:

- $\text{BaF}_2: [\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{F}^-]^2} = \frac{1,7 \cdot 10^{-6}}{\left(\frac{5,00/19}{1}\right)^2} = 2,45 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $\text{BaSO}_4: [\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{\left(\frac{5,00/96}{1}\right)} = 2,11 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Precipita primero el BaSO_4 .

12. Propón un método químico que permita: a) la solubilización del hidróxido de magnesio, y b) una disminución en la solubilidad del yoduro de plomo.

a) La adición de un ácido.

b) La adición de iones I^- o Pb^{2+} procedentes de sales más solubles que el PbI_2 .

13. Calcula, a 25 °C, la solubilidad del sulfato de bario en: a) agua pura, y b) en una disolución de sulfato de sodio 10^{-3} M .

a) En agua pura: $K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = S \cdot S = S^2$; $S = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}}$
 $S = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

b) En disolución $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 10^{-3}$: $K_s = S(S + 10^{-3}) \approx S \cdot 10^{-3}$; $S = \frac{K_s}{10^{-3}}$
 $S = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,026 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

14. La ecuación de Van't Hoff, expresada para el equilibrio de formación del amoníaco en la forma:

$$\ln \left(\frac{K_2}{6,0 \cdot 10^5} \right) = \frac{-92 \cdot 10^3}{8,314} \left(\frac{T_2 - 298}{298T_2} \right)$$

permite calcular el valor de K a otras temperaturas diferentes a 298 K. Determina el valor de la constante de equilibrio a 0 °C y a 1000 °C.

A 0 °C: $T_2 = 273 \text{ K}$ y $K_2 = 1,8 \cdot 10^7$. A 1000 °C: $T_2 = 1273 \text{ K}$ y $K_2 = 2,7 \cdot 10^{-7}$

Como el proceso de formación del amoníaco es exotérmico, $\Delta H < 0$, un aumento de temperatura produce la disminución de K_2 ; por el contrario, una disminución de temperatura provoca el aumento de K_2 .

15. Además de regular las condiciones de presión y temperatura, ¿existe alguna otra forma de aumentar el rendimiento en la formación de amoníaco que no sea añadir más reactivos?

Sí, la retirada del amoníaco formado. Como el NH_3 es más fácil de condensar que H_2 y N_2 , se separa de la mezcla gaseosa por licuefacción.

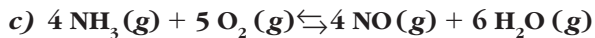
8

EQUILIBRIO QUÍMICO

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES DE FINAL DE UNIDAD

Constante de equilibrio

1. Escribe la expresión de las constantes de equilibrio K_p y K_c para cada una de las siguientes reacciones reversibles:



$$a) F_2(g) + 2 NO(g) \rightleftharpoons 2 FNO(g): K_p = \frac{P_{FNO}^2}{P_{F_2} \cdot P_{NO}^2}; K_c = \frac{[FNO]^2}{[F_2][NO]^2}$$

$$b) 1/2 F_2(g) + NO(g) \rightleftharpoons FNO(g): K_p = \frac{P_{FNO}}{P_{F_2}^{1/2} \cdot P_{NO}}; K_c = \frac{[FNO]}{[F_2]^{1/2}[NO]}$$

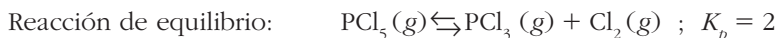
$$c) 4 NH_3(g) + 5 O_2(g) \rightleftharpoons 4 NO(g) + 6 H_2O(g): K_p = \frac{P_{H_2O}^6 \cdot P_{NO}^4}{P_{NH_3}^4 \cdot P_{O_2}^5}; K_c = \frac{[NO]^4[H_2O]^6}{[NH_3]^4[O_2]^5}$$

2. El equilibrio:



tiene un valor de K_p igual a 2 cuando la temperatura es 270 °C.

Se mezclan en un recipiente cerrado de 20 L 0,1 moles de PCl_5 y 0,2 moles de Cl_2 , y se espera hasta alcanzar el equilibrio a esa temperatura. Calcula la presión que en ese momento ejerce la mezcla de gases.



Moles iniciales: $\quad \quad \quad - \quad \quad 0,1 \quad \quad 0,2$

Moles en equilibrio: $\quad \quad \quad x \quad \quad 0,1 - x \quad \quad 0,2 - x$

Moles totales en equilibrio: $n = x + (0,1 - x) + (0,2 - x) = (0,3 - x)$

La presión total en el equilibrio vale: $p = \frac{nRT}{V}$; sustituyendo datos, queda:

$$p = \frac{(0,3 - x) \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (270 + 273) \text{ K}}{20 \text{ L}} =$$

$$= 2,2263 (0,3 - x) \text{ atm}$$

Y sustituyendo ahora p en la expresión de K_p , queda:

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} ; 2 = \frac{p \left(\frac{0,1 - x}{0,3 - x} \right) \times p \left(\frac{0,2 - x}{0,3 - x} \right)}{p \left(\frac{x}{0,3 - x} \right)} = \frac{p}{0,3 - x} (0,1 - x) (0,2 - x)$$

$$2 = \frac{2,2263 (0,1 - x) (0,2 - x)}{x}, \text{ de donde se obtiene } x^2 - 1,198x + 0,02 = 0, \text{ cuya}$$

única solución aceptable es $x = 0,017$ mol. Por tanto, en el equilibrio,

$$p = 2,2263 (0,3 - 0,017) = 0,63 \text{ atm}$$

3. Para el equilibrio:



es $K_p = 2,4$, a 375 °C. En un recipiente de 1 L se colocan $6,7$ g de SO_2Cl_2 , se cierra y se calienta hasta la temperatura citada. Calcula la presión parcial que ejercerá cada gas en el equilibrio.

Reacción de equilibrio: $\text{SO}_2\text{Cl}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) ; K_p = 2,4$

Moles iniciales: $6,7/135$ $-$ $-$

Moles en equilibrio: $0,05 - x$ x x

Moles totales en equilibrio: $n = (0,05 - x) + x + x = 0,05 + x$

La presión total en el equilibrio vale: $p = \frac{nRT}{V} = 53,136 (0,05 + x) \text{ atm}$

Sustituyendo en la expresión de $K_p = \frac{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}}$, queda:

$$2,4 = \frac{p \left(\frac{x}{0,05 + x} \right) \times p \left(\frac{x}{0,05 + x} \right)}{p \left(\frac{0,05 - x}{0,05 + x} \right)} = \frac{p \cdot x^2}{0,05 - x} =$$

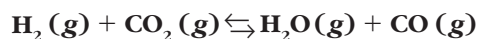
$$= \frac{53,136 x^2}{0,05 - x}, \text{ de donde se obtiene la ecuación } 53,136 x^2 + 2,4 x - 0,12 = 0$$

de donde se obtiene $x = 0,03$ mol. Así que:

$$P_{\text{Cl}_2} = P_{\text{SO}_2} = 53,136 (0,05 + 0,03) \frac{0,03}{0,05 + 0,03} = 1,594 \text{ atm}$$

$$P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = 53,136 (0,05 + 0,03) \frac{0,05 - 0,03}{0,05 + 0,03} = 1,063 \text{ atm}$$

4. Se introducen $1,00$ mol de H_2 y $1,00$ mol de CO_2 en un recipiente de $4,68$ L a 2000 K. En esas condiciones tiene lugar la reacción:



siendo $K_c = 4,40$. Calcula la concentración de cada especie en el equilibrio.

Equilibrio de reacción: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$; $K_c = 4,40$

Moles iniciales: 1,00 1,00 - -

Moles en equilibrio: $1 - x$ $1 - x$ x x

$$\text{Sustituyendo en } K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}]}{[\text{H}_2][\text{CO}_2]}; 4,40 = \frac{\frac{x}{4,68} \cdot \frac{x}{4,68}}{\frac{1-x}{4,68} \cdot \frac{1-x}{4,68}} = \frac{x^2}{(1-x)^2} = \left(\frac{x}{1-x} \right)^2$$

de donde se obtiene $x = 0,677$ mol. Por tanto:

$$[\text{H}_2]_{eq} = [\text{CO}_2]_{eq} = \frac{1 - 0,677}{4,68} = 0,069 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_{eq} = [\text{CO}]_{eq} = \frac{0,677}{4,68} = 0,145 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Cociente de reacción

5. En un recipiente metálico de 2,00 L y a 350 °C coexisten 28,0 g de nitrógeno, 6,46 g de hidrógeno y 5,50 g de amoníaco. Justifica si la mezcla gaseosa se encuentra en equilibrio.

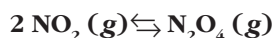
Dato: K_c a 350 °C = 0,278

Equilibrio de reacción: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$; $K_c = 0,278$

$$\text{Como el cociente de reacción } Q_c = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{inicial}}^2}{[\text{N}_2]_{\text{inicial}} [\text{H}_2]_{\text{inicial}}^3} = \frac{\left(\frac{5,50/17}{2,00} \right)^2}{\left(\frac{28,0/28}{2,00} \right) \cdot \left(\frac{6,46/2}{2,00} \right)^3} = 1,6 \cdot 10^{-3}$$

es menor que $K_c = 0,278$, la mezcla no está en equilibrio y evolucionará hacia la formación de amoníaco, NH_3 .

6. A 298 K, la K_p del equilibrio:



es igual a 6,7. Razona en qué sentido evolucionará una mezcla de los dos gases cuya presión parcial sea la misma e igual a 1 atm. Calcula la presión parcial de los dos gases cuando se alcance el equilibrio.

El cociente de reacción vale $Q_p = \frac{1}{1^2} = 1$, que es inferior a $K_p = 6,7$. La mezcla evoluciona hacia la formación de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$.

En el equilibrio: $K_p = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2}$; $6,7 = \frac{1+x}{(1-2x)^2}$, donde x es el incremento de la presión

parcial de N_2O_4 . De aquí se obtiene la ecuación de 2º grado: $26,8x^2 - 27,8x + 5,7 = 0$. Por tanto, $x = 0,281$ atm, y $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1,281$ atm, $p_{\text{NO}_2} = 0,438$ atm

7. En un matraz de reacción de 2 L se introducen 2,5 moles de NaHCO_3 , 0,15 moles de Na_2CO_3 , $2,5 \cdot 10^{-2}$ moles de CO_2 y $4,0 \cdot 10^{-4}$ moles de H_2O ; todos ellos en el estado de agregación que indica la siguiente ecuación ajustada:



¿Se encuentra el sistema en equilibrio? En caso negativo, razona hacia dónde se desplazará el equilibrio. Dato: $K_c = 4\,000$

Es un equilibrio heterogéneo.

$$Q_c = \frac{1}{[\text{CO}_2]_{\text{inicial}}[\text{H}_2\text{O}]_{\text{inicial}}} = \frac{1}{\frac{0,025}{2} \cdot \frac{4 \cdot 10^{-4}}{2}} = 4 \cdot 10^5$$

Como $Q_c > K_c$, el sistema no está en equilibrio. Evolucionará hacia la izquierda, es decir, hacia la descomposición de NaHCO_3 .

8. A $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$, el equilibrio:



tiene una $K_p = 1,65$.

En un recipiente de 5 L, se analiza la mezcla en un momento dado, encontrándose que existen 0,30 moles de CO_2 y 0,10 moles de CO . Razona si la mezcla se encontraba en equilibrio. Si no fuese así, calcula para qué valores de CO_2 y CO el sistema lo estará.

Como es equilibrio heterogéneo, en Q_p y K_p solo intervienen las especies gaseosas:

$$Q_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{\left(\frac{0,1 RT}{V}\right)^2}{\frac{0,3 RT}{V}} = \frac{RT}{V} \cdot \frac{0,1^2}{0,3} = \frac{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1\,273 \text{ K}}{5 \text{ L}} \cdot \frac{0,1^2}{0,3}$$

$Q_p = 0,696$, que es menor que $K_p = 1,65$. El sistema no está en equilibrio y evoluciona hacia la formación de CO :

$$K_p = 1,65 = \frac{RT}{V} \cdot \frac{(0,1 + 2x)^2}{0,3 - x}; \quad 1,65 = 20,88 \times \frac{0,01 + 0,4x + 4x^2}{0,3 - x}. \text{ De aquí se obtiene la ecuación de 2º grado: } 4x^2 + 0,479x - 0,0137 = 0; \quad x = 0,0239 \text{ mol}$$

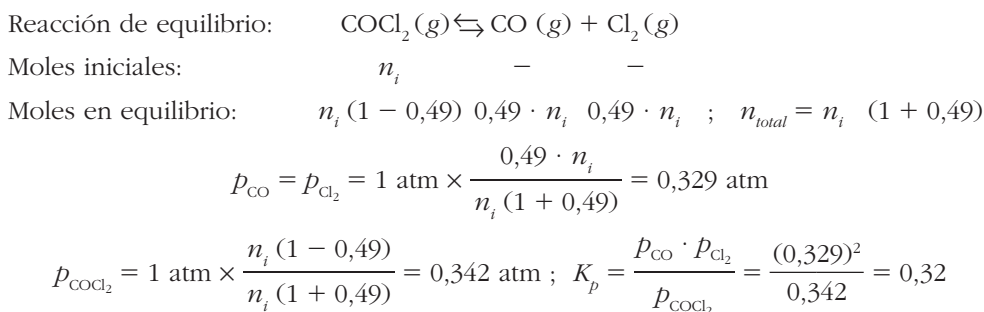
En el equilibrio, $n_{\text{CO}} = 0,1478 \text{ mol}$ y $n_{\text{CO}_2} = 0,2761 \text{ mol}$

Grado de disociación

9. El COCl_2 gaseoso se disocia a $1\,000 \text{ K}$ según el equilibrio:



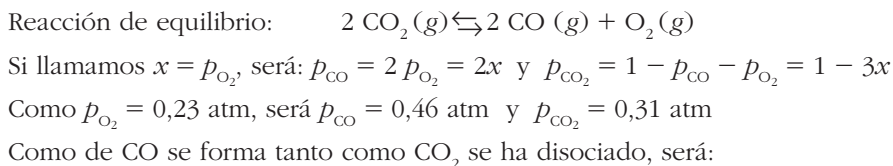
calcula el valor de K_p cuando la presión del sistema en equilibrio es 1 atm y el grado de disociación es del 49%.



10. A 2 000 °C, el dióxido de carbono se descompone según la ecuación:



Sabiendo que cuando la presión total es 1 atm, la presión parcial de O₂ vale 0,23 atm, calcula el valor de K_p, el grado de disociación, así como las presiones parciales que ejerce cada gas en el equilibrio.



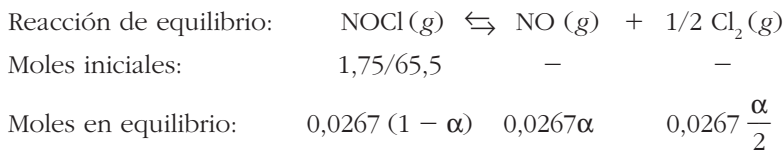
$$\alpha = \frac{0,46}{0,31 + 0,46} = 0,6 \text{ (disociado al 60\%)}$$

La constante de equilibrio $K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}_2}^2} = \frac{0,46^2 \times 0,23}{0,31^2} ; K_p = 0,51$

11. El cloruro de nitrosilo, NOCl, se disocia según el siguiente equilibrio:



Cuando se calienta a 350 °C una muestra de NOCl que pesa 1,75 g en un recipiente cerrado de 1 L, se observa una presión total de 1,75 atm. Calcula el grado de disociación del NOCl.



Moles totales: $n = 0,0267(1 - \alpha) + 0,0267\alpha + \frac{0,0267\alpha}{2} = 0,0267 \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)$

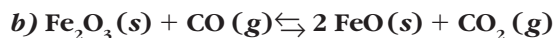
Aplicando la ecuación de los gases perfectos: $pV = nRT ; n = \frac{pV}{RT} ; y$

$$n = \frac{1,75 \text{ atm} \times 1 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (350 + 273) \text{ K}} = 0,0343 \text{ mol. De aquí:}$$

$$0,0343 = 0,0267 \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) ; \alpha = 0,57 \text{ es el grado de disociación del NOCl.}$$

Equilibrios heterogéneos

12. Escribe la expresión de las constantes de equilibrio K_p y K_c para cada una de las siguientes reacciones reversibles:

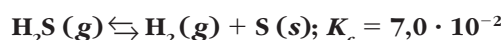


a) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$: $K_p = \frac{p_{\text{HI}}^2}{p_{\text{H}_2}}$; $K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2]}$

b) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$: $K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$; $K_c = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]}$

c) $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$: $K_p = p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{HCl}}$; $K_c = [\text{NH}_3][\text{HCl}]$

13. En un recipiente de 0,2 L en el que se ha hecho el vacío, se introducen 0,001 g de H_2 y 3,2 g de H_2S . Se calienta el sistema a 380 K, con lo que se establece el equilibrio:



Calcula la presión total en el equilibrio.

Reacción de equilibrio: $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{S}(\text{s}); K_c = 7,0 \cdot 10^{-2}$

Moles iniciales: $3,2/34$ $0,001/2$ $-$

Moles en equilibrio: $0,094 - x$ $5 \cdot 10^{-4} + x$ x

$$\text{Como } K_c = \frac{[\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{S}]}, \text{ será: } 0,07 = \frac{\frac{5 \cdot 10^{-4} + x}{0,2}}{\frac{0,094 - x}{0,2}}; \text{ por tanto, } x = 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

El número total de moles de gas en equilibrio es:

$$n = (0,094 - 5,7 \cdot 10^{-3}) + (5 \cdot 10^{-4} + 5,7 \cdot 10^{-3}) = 0,0945 \text{ mol. Por tanto,}$$

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{0,0945 \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 380 \text{ K}}{0,2 \text{ L}} = 14,7 \text{ atm}$$

Obsérvese que el número total de moles de gas no depende de la posición del equilibrio; vale en todo momento 0,0945 mol.

14. En un recipiente vacío se introduce bicarbonato sódico sólido. Se cierra el recipiente, y se calienta a 120 °C, produciéndose la reacción:



Sabiendo que en el equilibrio la presión del sistema es de 1 720 mmHg, calcula K_p y K_c .

Por ser equilibrio heterogéneo, $K_p = p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}$, donde $p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p}{2}$

Por tanto, $K_p = \frac{p^2}{4} = \frac{(1720/760)^2}{4} = 1,28$, donde hemos expresado la presión en atmósferas. Por otra parte, $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$. Como $\Delta n = 2$, será:

$$K_c = \frac{1,28}{[0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (120 + 273) \text{ K}]^2} = 1,23 \cdot 10^{-3}$$

Modificaciones en el equilibrio

15. A 100 °C, el tetraóxido de dinitrógeno se descompone en dióxido de nitrógeno, gas pardo-rojizo, según:



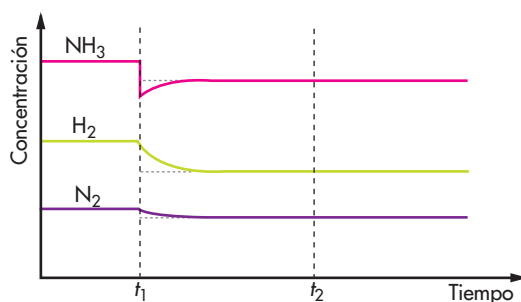
Al elevar la temperatura, ¿la mezcla se hará más clara o, por el contrario, más oscura?

Como el proceso es endotérmico, $\Delta H > 0$, un aumento de la temperatura desplaza el equilibrio hacia la formación de NO_2 . La mezcla se hará más oscura.

16. En la síntesis de NH_3 por el método Haber se recomiendan presiones muy altas y temperaturas del orden de 500 °C, al tiempo que se va eliminando continuamente el producto formado. Justifica cada una de estas recomendaciones.

Las presiones altas favorecen la formación de NH_3 , porque se reduce el número de moléculas de gas presentes. La temperatura elevada, 500 °C, perjudica el rendimiento porque la formación del NH_3 es exotérmica; sin embargo, es imprescindible para aumentar la velocidad del proceso. La retirada del amoníaco formado desplaza el equilibrio $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$ hacia la derecha y favorece el rendimiento el proceso.

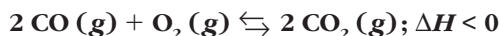
17. La figura inferior muestra la evolución en el tiempo de las concentraciones de NH_3 , H_2 y N_2 contenidas en un recipiente cerrado:



- ¿Qué perturbación se produjo en el instante t_1 ?
- Anteriormente a t_1 , ¿se encontraba el sistema en equilibrio?
- ¿Cómo ha respondido el sistema a la perturbación producida?

- En t_1 , se produjo la retirada o eliminación de NH_3 .
- Sí, las concentraciones no variaban con el tiempo.
- Consumiéndose algo de H_2 y N_2 para regenerar parte del NH_3 retirado y alcanzar nuevas concentraciones de equilibrio.

18. Para el siguiente equilibrio gaseoso:



indica razonadamente cómo influye sobre el equilibrio: *a)* un aumento de la temperatura; *b)* una disminución en la presión; *c)* un aumento de la concentración de O_2 .

- a)* Como el proceso directo es exotérmico, $\Delta H < 0$, un aumento de temperatura favorece el proceso inverso, es decir, el equilibrio se desplaza a la izquierda.
- b)* La disminución de presión favorece la descomposición del CO_2 , ya que así aumenta el número de moléculas de gas presentes. Se desplaza a la izquierda.
- c)* Un aumento de $[\text{O}_2]$ desplaza el equilibrio a la derecha; así se consume, en parte, el exceso que alteró el equilibrio.

Equilibrios de solubilidad

19. Sabiendo que el producto de solubilidad, a 25 °C, del CaCO_3 es $4,8 \cdot 10^{-9}$, determina su solubilidad, expresada en mg/L, en: *a)* agua pura; *b)* una disolución 0,05 M de CaCl_2 .

$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$ para el equilibrio $\text{CaCO}_3 \text{(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} \text{(ac)} + \text{CO}_3^{2-} \text{(ac)}$.

a) En agua pura, $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = S$, donde S es la solubilidad. Por tanto,

$$4,8 \cdot 10^{-9} = S^2; S = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times \frac{100 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \times \frac{10^3 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 6,9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

b) En presencia de una disolución 0,05 M de CaCl_2 , será:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = S; [\text{Ca}^{2+}] = S + 0,05 \approx 0,05$$

$$\text{Por tanto, } 4,8 \cdot 10^{-9} = S \cdot 0,05; S = 9,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Por efecto del ion común, la solubilidad se reduce casi mil veces.

El pequeño valor de S justifica la aproximación: $S + 0,05 \approx 0,05$

20. Determina si precipitará BaSO_4 al mezclar volúmenes iguales de una disolución de Na_2SO_4 10^{-4} M con otra de Ba^{2+} 10^{-3} M.

El producto de concentración iónicas vale:

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \frac{10^{-3}}{2} \cdot \frac{10^{-4}}{2} = 2,5 \cdot 10^{-8}; \text{ como este valor es mayor que } K_s, \text{ precipita } \text{BaSO}_4$$

21. Se añade lentamente CaCl_2 a una disolución acuosa que contiene iones F^- e iones CO_3^{2-} , ambos en concentración $2 \cdot 10^{-9}$ M. Determina cuál de las dos sales cálcicas precipitará primero.

Las concentraciones de $[\text{Ca}^{2+}]$ necesarias para que precipiten CaF_2 y CaCO_3 valen:

$$\bullet \text{ CaF}_2: K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2; [\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{F}^-]^2} = \frac{3,4 \cdot 10^{-11}}{(2 \cdot 10^{-9})^2} = 8,5 \cdot 10^6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- CaCO_3 : $K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$; $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{4,8 \cdot 10^{-9}}{2 \cdot 10^{-9}} = 2,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(En ambos casos, se ha supuesto que la adición de la disolución de CaCl_2 no varía apreciablemente el volumen total y, por tanto, $[\text{F}^-] = [\text{CO}_3^{2-}] = 2 \cdot 10^{-9}$).

El CaCO_3 precipitará antes, pese a que $K_s(\text{CaCO}_3) > K_s(\text{CaF}_2)$.

22. Una disolución es 0,001 M en Sr (II) y 2 M en Ca (II). Si los productos de solubilidad de SrSO_4 y CaSO_4 son, respectivamente, 10^{-7} y 10^{-5} , determina: a) ¿qué catión precipitará antes cuando se añada Na_2SO_4 0,1 M?; b) ¿qué concentración quedará del primero cuando empiece a precipitar el segundo?

Suponemos, como antes, que la adición de disolución Na_2SO_4 no altera el volumen total.

a) • SrSO_4 : $K_s = [\text{Sr}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$; $[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{Sr}^{2+}]} = \frac{10^{-7}}{10^{-3}} = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- CaSO_4 : $K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$; $[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{10^{-5}}{2} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Si se añade lentamente, precipitará primero el CaSO_4

b) Para que comience a precipitar el segundo, SrSO_4 , la concentración de SO_4^{2-} tiene que ser, al menos, $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Como no debe precipitar ya CaSO_4 , la concentración de Ca^{2+} tiene que ser:

$$[\text{Ca}^{2+}] < \frac{K_s}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{10^{-5}}{10^{-4}}, [\text{Ca}^{2+}] < 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Generales a toda la unidad

23. El bromuro de nitrosilo, NOBr, se descompone en NO y Br_2 . A 298 K, el valor de K_p es 0,16. Se mezclan las tres sustancias en fase gaseosa en cantidades tales que, en un momento dado, las presiones parciales son 1,0 atm, 0,8 atm y 0,4 atm, respectivamente. a) ¿Ocurrirá alguna reacción neta? Si la respuesta es afirmativa, ¿se formará o se consumirá NO?; b) ¿cómo afectará a la concentración de NO una vez alcanzado el equilibrio: I) la adición de Br_2 ; II) un aumento de la presión del sistema; III) ir retirando del medio de reacción NOBr?

Reacción de equilibrio: $\text{NOBr}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{Br}_2(\text{g})$; $K_p = 0,16$

a) $Q_p = \frac{(P_{\text{NO}})_{\text{inicial}} \cdot (P_{\text{Br}_2})_{\text{inicial}}^{1/2}}{(P_{\text{NOBr}})_{\text{inicial}}} = \frac{0,8 \times (0,4)^{1/2}}{1,0} = 0,51$

Como $Q_p > K_p$, hay reacción neta porque la mezcla evoluciona hacia la formación de NOBr. Por tanto, se consume NO.

b) Una vez alcanzado el equilibrio, se cumplirá:

I) La adición de Br_2 disminuye la concentración de NO.

II) Un aumento de presión disminuye la concentración de NO.

III) La retirada de NOBr disminuye la concentración de NO.

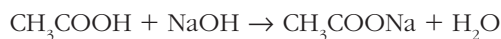
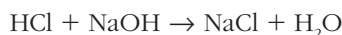
9

REACCIONES ÁCIDO-BASE

SOLUCIONES A LAS CUESTIONES DE INICIACIÓN

1. Tenemos dos disoluciones, una contiene un mol de ácido clorhídrico, HCl (ácido fuerte), y la otra, un mol de ácido acético, CH₃COOH (ácido débil). ¿Cuál de las dos gastará más hidróxido sódico, NaOH, en su neutralización?

Igual cantidad. El proceso de neutralización transcurre mol a mol, independientemente de que un ácido, HCl, sea fuerte, y el otro, CH₃COOH, débil. Los procesos de neutralización son:



2. ¿Es cierto que el cloruro amónico, como cualquier sal inorgánica, al disolverse en agua pura no produce ninguna variación en el pH? Justifica la respuesta.

Falso. Ciertas sales experimentan reacciones ácido-base con el agua, denominadas genéricamente reacciones de hidrólisis, que conllevan una variación en el pH.

3. Señalar cuáles de los siguientes enunciados son falsos todos ellos referidos al punto de equivalencia de una valoración ácido-base: *a)* el pH siempre es 7; *b)* en ese momento el número de moles de ácido y base que han reaccionado es el mismo; *c)* existe un indicador universal válido para cualquier valoración que es el tornasol (viraje 6-8); *d)* todas las anteriores son falsas.

a) Falso. Algunas sales experimentan reacciones de hidrólisis.

b) Falso. Solo es cierto en el caso de que ácido y base reaccionen mol a mol.

c) Falso. En función del pH existente en el punto de equivalencia, que puede ser mayor, menor o igual a 7, es necesario elegir el indicador adecuado, ya que estos tienen un intervalo de viraje característico (función del pH).

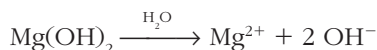
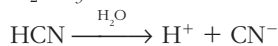
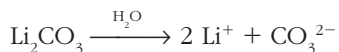
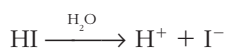
d) Verdadero.

9

REACCIONES ÁCIDO-BASE

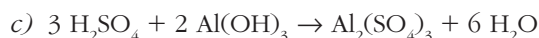
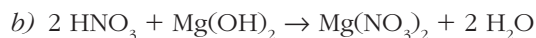
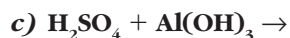
SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES PROPUESTAS
EN EL INTERIOR DE LA UNIDAD

1. Escribe las reacciones de disociación de las siguientes sustancias, indicando cuál o cuáles de ellas son ácidos o bases de Arrhenius: HI; Li₂CO₃; HCN; Mg(OH)₂.

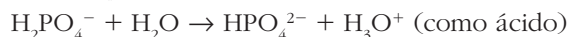
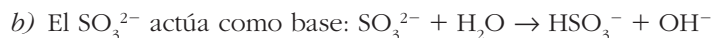
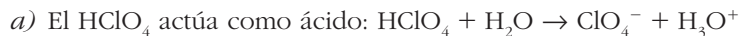


Según el criterio de Arrhenius, son ácidos el HI y el HCN; y bases, el Mg(OH)₂.

2. Completa y ajusta las siguientes reacciones de neutralización:

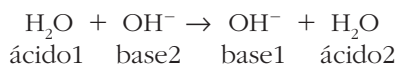


3. Utilizando la teoría de Brönsted-Lowry, clasifica como ácidos y/o bases las siguientes especies: a) HClO₄; b) SO₃²⁻; c) H₂PO₄⁻; d) NH₃.

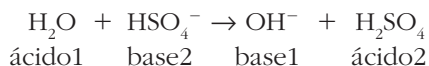


4. Indica, con nombres y fórmulas, cuáles son los ácidos conjugados de las siguientes bases: a) OH⁻; b) HSO₄⁻; c) CO₃²⁻; d) NH₃.

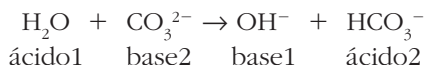
a) El ácido conjugado del hidróxido es el agua:



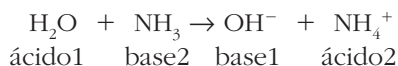
b) El ácido conjugado del hidrogenosulfato es el ácido sulfúrico:



c) El ácido conjugado del ion carbonato es el ion hidrogenocarbonato:



d) El ácido conjugado del amoníaco es el catión amonio:



5. ¿Es siempre: $\text{pH} + \text{pOH} = 14$?

No. Siempre se cumple $\text{pH} + \text{pOH} = -\log K_w$, y K_w varía con la temperatura.

6. A 37 °C, ¿cuánto valdrá la concentración de iones hidronio en una disolución neutra? Utiliza los valores de la tabla 2.

Según la tabla 2 mostrada en la unidad, a 37 °C, una disolución neutra tiene $\text{pH} = 6,81$; por tanto: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-6,81} = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

7. En algunas zonas industriales se ha medido un pH de 2 en el agua de lluvia. ¿Cuántas veces es mayor la concentración de iones hidronio en esta agua que en el agua de lluvia normal (pH = 5,8)?

Si $\text{pH} = 2$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ M} = 0,01 \text{ M}$

Si $\text{pH} = 5,8$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5,8} \text{ M} = 1,58 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

El agua de $\text{pH} = 2$ tiene una concentración de hidronio $\frac{0,01}{1,58 \cdot 10^{-6}} = 6309$ veces superior a la del agua de $\text{pH} = 5,8$.

8. Utilizando los datos necesarios de la tabla 4, calcula la constante de basicidad de las siguientes especies: CN^- ; CH_3COO^- ; OH^- .

Como hemos visto, $K_a \cdot K_b = K_w$

Así, es fácil deducir que:

$$K_b(\text{CN}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{HCN})} = \frac{10^{-14}}{4,9 \cdot 10^{-10}} = 2,04 \cdot 10^{-5}$$

$$K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

$$K_b(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{H}_2\text{O})} = \frac{10^{-14}}{1,0 \cdot 10^{-14}} = 1$$

9. A la vista de la estructura molecular del HNO_2 y del HNO_3 , justifica la mayor fuerza relativa del ácido nítrico.

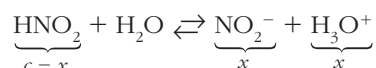
En el ácido nítrico, el nitrógeno tiene un número de oxidación mayor y, por ello, polarizará más el enlace $\text{O}-\text{H}$: será más ácido.

10. Calcula el pH y el grado de ionización de las siguientes disoluciones acuosas:
a) HNO₃ 0,05 M; b) HNO₂ 0,05 M; c) C₆H₅NH₂ 0,05 M.

Datos: $K_a(\text{HNO}_2) = 4,5 \cdot 10^{-4}$; $K_b(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 4,2 \cdot 10^{-10}$

a) El ácido nítrico es un ácido fuerte. Por tanto, estará completamente disociado. La concentración de cationes hidronio será la del ácido. Así, $\text{pH} = -\log(0,05) = 1,3$.

b) Hay que tener en cuenta el equilibrio de disociación del ácido nitroso:



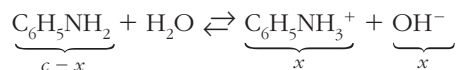
Se cumple que $K_a = 4,5 \cdot 10^{-4} = \frac{x \cdot x}{0,05 - x}$, y la solución es $x = 0,0045$ M, luego $\text{pH} = -\log(x) = 2,35$

El grado de ionización se calcula:

$$4,5 \cdot 10^{-4} = \frac{0,05\alpha}{1 - \alpha}$$

y resolviendo la ecuación: $\alpha = 9,04 \cdot 10^{-2} = 9\%$

c) El equilibrio de disociación de la base es:



Se cumple que $K_b = 4,2 \cdot 10^{-10} = \frac{x \cdot x}{0,05 - x}$, y la solución es $x = 4,6 \cdot 10^{-6}$ M. Esta será la concentración de OH⁻.

El grado de ionización será: $x = C_0\alpha$; $4,6 \cdot 10^{-6} = 0,05 \cdot \alpha$

$\alpha = 9,1 \cdot 10^{-5} = 0,009\%$

La concentración de hidronio será: $\frac{10^{-14}}{4,6 \cdot 10^{-6}} = 2,17 \cdot 10^{-9}$ M, y el $\text{pH} = 8,66$

11. Calcula el pH de una disolución 0,250 M de amoníaco sabiendo que está ionizada un 0,84%. ¿Qué volumen de ácido clorhídrico 0,125 M se necesitaría para neutralizar 50 mL de la disolución anterior?

El equilibrio de ionización es: $\underbrace{\text{NH}_3}_{0,25-x} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \underbrace{\text{NH}_4^+}_x + \underbrace{\text{OH}^-}_x$, $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,25 - x}$

Si el grado de disociación es 0,0084, entonces $\frac{x}{0,25 - x} = 0,0084$, y $x = 2,08 \cdot 10^{-3}$ M

Así, el pH será $\text{pH} = 11,32$

Para neutralizar 50 mL de la disolución, hace falta añadir $50 \cdot 10^{-3} \cdot 0,25$ moles de ácido. Como el ácido clorhídrico que usaremos para ello es 0,125 M, debemos tomar x mL, de forma que $50 \cdot 10^{-3} \cdot 0,25 = x \cdot 10^{-3} \cdot 0,125$, es decir, 100 mL de ácido.

12. Calcula la constante de ionización de un ácido débil monoprotico ionizado un 2,5%, en disolución acuosa 0,2 M.

El equilibrio de disociación es el siguiente: $\underbrace{\text{HA}}_{0,2-x} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \underbrace{\text{A}^-}_x + \underbrace{\text{H}_3\text{O}^+}_x$. Si el grado de

disociación es del 2,5%, entonces $\frac{x}{0,2} = 0,025$, luego $x = 0,005$

$$\text{Así, } K_a = \frac{x \cdot x}{0,2 - x} = 1,28 \cdot 10^{-4}$$

13. Justifica cómo será el pH de las disoluciones acuosas de las siguientes sales: NaCN; NH₄Br; NaF.

¿Cuál de todas ellas tendrá el mayor valor del pH? Utiliza los datos necesarios de la tabla 4.

a) El cianuro experimenta hidrólisis básica, por ser la base conjugada de un ácido débil: pH > 7.

b) El amonio experimenta hidrólisis ácida, por ser el ácido conjugado de una base débil: pH < 7.

c) El fluoruro es la base conjugada de un ácido relativamente débil: pH > 7.

Entre dos disoluciones de igual concentración de NaCN y de NaF, la primera tendrá un pH más alto, porque el cianuro es una base más fuerte que el fluoruro, porque de sus ácidos conjugados, el cianhídrico es más débil que el fluorhídrico.

14. Una disolución acuosa de cloruro de estaño (IV), ¿será ácida, básica o neutra?

Los cationes se comportan como ácidos: la disolución de SnCl₄ será ácida.

15. Calcula el pH y el grado de hidrólisis de una disolución acuosa 0,50 M de NH₄Cl.

El amonio experimenta hidrólisis ácida: $\underbrace{\text{NH}_4^+}_{0,5-x} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \underbrace{\text{NH}_3}_x + \underbrace{\text{H}_3\text{O}^+}_x$, donde

$$K_a = 5,6 \cdot 10^{-10} = \frac{x \cdot x}{0,5 - x}, x = 1,67 \cdot 10^{-5} \text{ M, y pH} = 4,78. \text{ El grado de hidrólisis se-}$$

rá $x/0,5 = 3,34 \cdot 10^{-5} = 0,003\%$.

16. Explica, con las correspondientes ecuaciones, cómo funcionaría una disolución reguladora formada por amoníaco y cloruro amónico.

En el caso de, por ejemplo, un litro de disolución 0,5 M en amoníaco y 0,5 M en cloruro

de amonio, tendríamos un pH de $\text{pH} = -\log \left(K_a \cdot \frac{c_a}{c_b} \right) = -\log \left(5,6 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{0,5}{0,5} \right) = 9,25$

Para comprobar su poder regulador, suponemos que añadimos a la disolución 0,05 moles de ácido fuerte, sin alterar el volumen.

(Si hiciésemos esto en una disolución neutra, el pH variaría desde 7 hasta 1,3).

En ese caso, los 0,05 moles de ácido reaccionarían con el mismo número de moles de NH_3 , formando ese número adicional de moles de NH_4^+ . De esta forma, tendríamos:

$$\text{pH} = -\log \left(K_a \cdot \frac{c_a}{c_b} \right) = -\log \left(5,6 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{0,5 + 0,05}{0,5 - 0,05} \right) = 9,16$$

Si añadimos a la disolución reguladora inicial 0,05 moles de base fuerte, sin cambiar el volumen total, los 0,05 moles de OH^- añadidos reaccionarían con el mismo número de moles de amonio, formando 0,05 moles adicionales de amoníaco. En ese caso el pH sería:

$$\text{pH} = -\log \left(K_a \cdot \frac{c_a}{c_b} \right) = -\log \left(5,6 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{0,5 - 0,05}{0,5 + 0,05} \right) = 9,34$$

En ambos casos, el pH apenas ha cambiado.

17. Calcula la variación de pH que se produce cuando se añade 1 mL de HCl 1 M a 1 L de disolución reguladora de amoníaco 0,75 M y cloruro de amonio 0,75 M.

En la disolución reguladora inicial, el pH se calcula según:

$$\text{pH} = -\log \left(K_a \cdot \frac{c_a}{c_b} \right) = -\log \left(5,6 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{0,75}{0,75} \right) = 9,2518$$

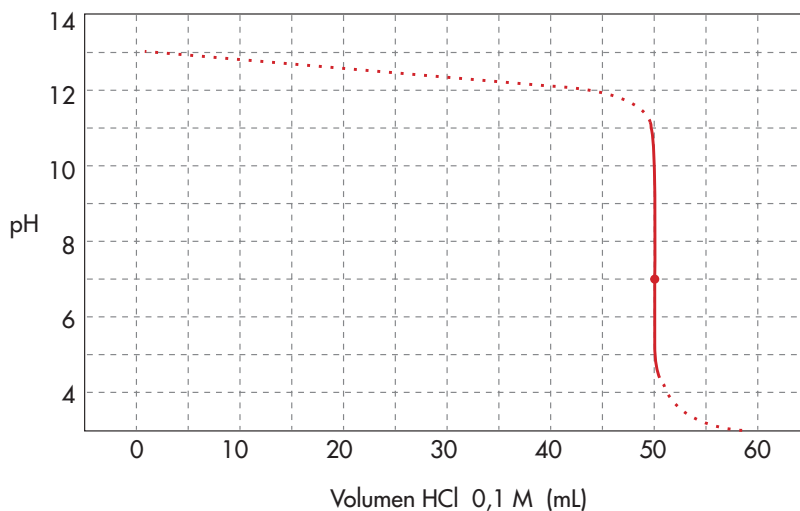
En 1 mL de disolución de HCl hay $1 \cdot 10^{-3} \cdot 1 = 0,001$ moles de iones, que reaccionarán con amoníaco, disminuyendo su concentración, y aumentando la de amonio:

$$\text{pH} = -\log \left(K_a \cdot \frac{c_a}{c_b} \right) = -\log \left(5,6 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{0,75 + 0,001}{0,75 - 0,0001} \right) = 9,25$$

La variación experimentada en el pH es de $-0,0007$ unidades de pH.

18. Dibuja la curva de valoración que resulta de valorar una base fuerte con un ácido fuerte.

La figura representa la valoración de 50 mL de NaOH 0,1 M con HCl 0,1 M.



19. Se quiere determinar el contenido de NaOH en una sosa cáustica comercial mediante su valoración con un ácido fuerte. Para ello, se pesan 2,0 g de sosa y se disuelven en un matraz aforado hasta un volumen final de 500 mL. Sabiendo que 25,0 mL de esta disolución necesitaron 18,8 mL de HCl 0,1 M hasta el viraje del indicador, se pide:

a) La pureza en NaOH de la sosa, expresando el resultado como % en masa.

b) Un indicador apropiado para poder seguir la valoración.

a) El número de moles de OH^- que había en los 25 mL valorados es de:

$$18,8 \cdot 10^{-3} \times 0,1 = 0,00188$$

Por tanto, la concentración de la sosa es $0,00188/0,025 = 0,0752$ M.

Como la disolución de sosa tiene un volumen de 0,5 L, habrá 0,0376 moles de NaOH en esa disolución, que pesarían $0,0376 \text{ mol} \times 40 \text{ g/mol} = 1,504$ gramos.

Como el peso de la sosa comercial era 2,0 g, su pureza es:

$$\%_{\text{pureza}} = 1,504/2 \times 100 = 75,2\%$$

b) El indicador más adecuado para la valoración de una base fuerte con un ácido fuerte es el azul de bromotimol o el tornasol.

9

REACCIONES ÁCIDO-BASE

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES DE FINAL DE UNIDAD

Ácidos y bases de Arrhenius y de Brønsted-Lowry

1. Expón brevemente las analogías y diferencias entre las teorías de Arrhenius y la de Brønsted-Lowry.

La definición de ácido en ambas teorías es casi idéntica. Sin embargo, la teoría de Brønsted-Lowry es más general, pues no está restringida a disoluciones acuosas.

La definición de base no coincide en absoluto, pues las bases de Arrhenius deben disociar el ion OH^- , y siempre en disolución acuosa, mientras que las de Brønsted aceptan protones, y pueden estar en disolución acuosa o no.

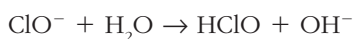
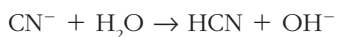
2. Escribe la reacción de neutralización entre un ácido y una base según la teoría de Arrhenius y según la teoría de Brønsted-Lowry.

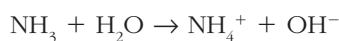
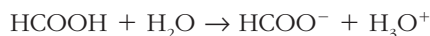
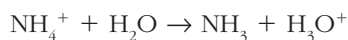


3. De las siguientes especies químicas, HNO_3 , OH^- , NaOH , Al^{3+} , CH_3NH_2 y NH_4^+ , indica cuáles se pueden clasificar como ácidos o como bases según las teorías de Arrhenius y de Brønsted-Lowry.

Especie	Arrhenius	Brønsted-Lowry
HNO_3	Ácido	Ácido
OH^-	Base	Base
NaOH	Base	Base
Al^{3+}	Imposible de clasificar	Ácido
CH_3NH_2	Imposible de clasificar	Base
NH_4^+	Imposible de clasificar	Ácido

4. Escribe los procesos ácido-base resultantes al disolver en agua las siguientes especies: CN^- ; ClO^- ; NH_4^+ ; HCOOH ; NH_3 .





5. Indica cuál es el par conjugado de las siguientes especies químicas: H_2O ; CN^- ; OH^- ; H_3O^+ ; H_2SO_4 ; NH_3 .

El par ácido/base conjugado del H_2O , cuando actúa como ácido, es $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$

El par ácido/base conjugado del H_2O , cuando actúa como base, es $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$

El par ácido/base conjugado del CN^- , que es una base, es HCN/CN^-

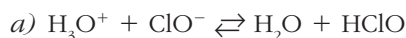
El par ácido/base del OH^- , que es una base, es $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$

El par ácido base del H_3O^+ , que es un ácido, es $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$

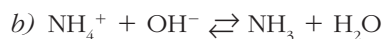
El par ácido/base del H_2SO_4 , que es un ácido, es $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$

El par ácido/base del NH_3 , que es una base, es $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$

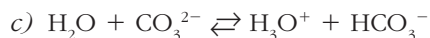
6. Completa los siguientes equilibrios ácido-base indicando el nombre de todas las especies que aparezcan en las distintas reacciones, así como los pares conjugados que existen:



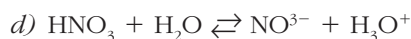
Hidronio + hipoclorito \rightleftharpoons agua + ácido hipocloroso
(ácido1) (base2) (base1) (ácido2)



Amonio + hidróxido \rightleftharpoons amoníaco + agua
(ácido1) (base2) (base1) (ácido2)



Agua + carbonato \rightleftharpoons hidronio + hidrogenocarbonato
(ácido1) (base2) (base1) (ácido2)



Ácido nítrico + agua \rightleftharpoons nitrato + hidronio
(ácido1) (base2) (base1) (ácido2)

7. Utilizando la teoría de Brönsted-Lowry, indica cuáles de las siguientes especies químicas pueden actuar solo como ácidos, cuáles solo como bases y cuáles como ácidos y bases: H_2CO_3 ; OH^- ; H_2PO_4^- ; NO_2^- ; HCO_3^- ; O^{2-} .

El ácido carbónico, H_2CO_3 , solo actúa como ácido.

El hidróxido, OH^- , solo actúa como base.

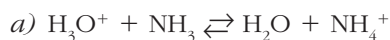
El dihidrogenofosfato, H_2PO_4^- , puede actuar como ácido y como base.

El nitrito, NO_2^- , solo puede actuar como base.

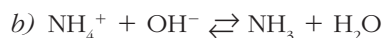
El hidrogenocarbonato, HCO_3^- , puede actuar como ácido y como base.

El óxido, O^{2-} , solo puede actuar como base.

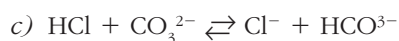
8. Completa los siguientes equilibrios, indicando el nombre de todas las especies químicas y de los pares conjugados ácido-base:



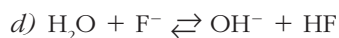
Hidronio + amoníaco \rightleftharpoons agua + amonio
(ácido1) (base2) (base1) (ácido2)



Amonio + hidróxido \rightleftharpoons amoníaco + agua
(ácido1) (base2) (base1) (ácido2)



Cloruro de hidrógeno + carbonato \rightleftharpoons cloruro + hidrogenocarbonato
(ácido1) (base2) (base1) (ácido2)



Agua + fluoruro \rightleftharpoons hidróxido + fluoruro de hidrógeno
(ácido1) (base2) (base1) (ácido2)

Disoluciones de ácidos y bases: pH, Ka, b, α

9. ¿Qué significa que un ácido es fuerte o débil? A igualdad de concentración, ¿qué ácido daría un pH más alto: HCl o CH₃COOH?

La fuerza de un ácido o una base define su capacidad para ionizarse en agua. Un ácido fuerte se ioniza totalmente, cediendo todos los protones. Una base fuerte se ioniza totalmente o, mejor dicho, acepta todos los protones.

El ácido clorhídrico, que es un ácido fuerte (se disocia en agua totalmente), daría un pH más bajo que el ácido acético, que es un ácido débil (se disocia parcialmente).

10. Calcula:

a) El pH de 100 mL de una disolución de ácido nítrico comercial del 25% de riqueza y densidad 1,15 g/mL.

b) El pH de la disolución resultante de mezclar 25 mL de la disolución anterior con 25 mL de hidróxido de potasio 0,25 M.

a) 100 mL de disolución pesan $100 \times 1,15$ gramos = 115 g

De esos 115 g, el 25% es ácido nítrico puro, es decir, $115 \times 0,25 = 28,75$ g de ácido puro.

Esa masa suponen $28,75/63$ moles de ácido nítrico en 100 mL de disolución.

El ácido nítrico es un ácido fuerte, que se disocia completamente.

Por tanto, la concentración de cationes hidronio será:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{28,75}{63 \times 0,1} = 4,56 \text{ M. Y el pH será, por tanto, } \text{pH} = -0,66$$

b) En 25 mL de la disolución de ácido nítrico hay $\frac{25 \times 1,15 \times 0,25}{63} = 0,114$ moles de ácido.

En 25 mL de la disolución de hidróxido de potasio hay $0,025 \times 25 = 0,0625$ moles de base.

Hay exceso de ácido. Tras la neutralización de la base, quedan $0,114 - 0,0625 = 0,0515$ moles de ácido, en una disolución de (suponiendo que se suman los volúmenes) 50 mL, lo que supone una concentración de hidronio de $[H_3O^+] = \frac{0,0515}{0,05} = 1,03$ M. El pH resultante es $-0,013$

11. Calcula las concentraciones de iones hidronio e iones hidróxido en una disolución acuosa cuyo pH es 10.

Si el pH es 10, entonces $[H_3O^+] = 10^{-10}$ M y, por tanto, $[OH^-] = 10^{-4}$ M

12. Se considera que la lluvia es ácida si su pH es inferior a 5,6. Calcula cuánto vale la concentración de iones hidronio.

Si el pH es 5,6, entonces $[H_3O^+] = 10^{-5,6}$ M

13. Disponemos de dos matraces: uno contiene 50 mL de HCl 0,10 M, y el otro, 50 mL de HCN cien veces más concentrado que el primero.

a) Calcula el pH de cada una de las disoluciones.

b) ¿Qué cantidad de agua se deberá añadir a la disolución más ácida para que el pH de las dos disoluciones sea el mismo?

a) El pH de la disolución 0,1 M de ácido clorhídrico, ácido fuerte, es:

$$\text{pH} = -\log(0,1) = 1$$

El pH de la disolución 10 M de ácido cianhídrico, ácido débil, se calcula considerando el equilibrio de disociación: $\underbrace{\text{HCN}}_{10-x} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \underbrace{\text{CN}^-}_x + \underbrace{\text{H}_3\text{O}^+}_x$

La expresión de la constante es: $K_a = 4,9 \cdot 10^{-10} = \frac{x \cdot x}{10 - x}$

La solución a esta ecuación es $x = 7 \cdot 10^{-5}$ M. Así, el pH será:

$$\text{pH} = -\log(7 \cdot 10^{-5}) = 4,15$$

b) Para que la disolución más ácida, la de ácido clorhídrico, tenga un pH de 4,15, deberemos añadir agua hasta que su concentración sea de $7 \cdot 10^{-5}$ M.

$$7 \cdot 10^{-5} \text{ M} = \frac{\text{n.º de moles de ácido}}{\text{volumen de litros de la disolución}} = \frac{0,05 \cdot 0,1}{50 \cdot 10^{-3} + V}$$

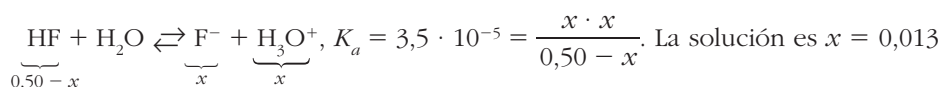
El volumen resultante es de $V = 71,38$ L

14. Calcula el pH y el grado de ionización de las siguientes disoluciones: a) HCl 0,50 M; b) NaOH 0,50 M; c) HF 0,50 M; d) HF 1,0 M; e) NH₃ 0,50 M.

a) Es un ácido fuerte, y $\alpha = 1$. $\text{pH} = -\log 0,50 = 0,30$

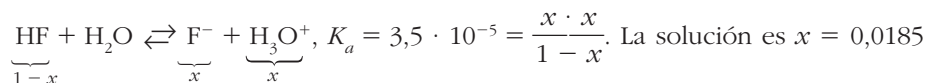
b) Es una base fuerte, y $\alpha = 1$. $\text{pH} = -\log \frac{10^{-14}}{0,50} = 13,7$

c) Es un ácido débil. Hay que considerar el equilibrio de disociación:



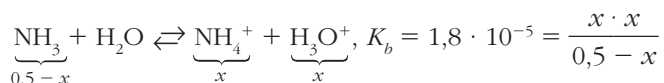
Por tanto, el grado de disociación es $\alpha = \frac{x}{0,50} = 0,026$ y $\text{pH} = -\log(0,013) = 1,88$

d) Se hace lo mismo que en el anterior apartado: es un ácido débil. Hay que considerar el equilibrio de disociación:



Por tanto, el grado de disociación es $\alpha = \frac{x}{1} = 0,0185$ y $\text{pH} = -\log(0,0185) = 1,73$

e) Es una base débil. Hay que considerar el equilibrio de disociación:



La solución es $x = 0,00298$

Por tanto, $\alpha = \frac{x}{0,50} = 5,96 \cdot 10^{-3}$ y $\text{pH} = -\log \frac{10^{-14}}{0,00298} = 11,47$

15. La niacina es una vitamina del grupo B, que podemos considerar como ácido monoprótico. Sabiendo que una disolución 0,02 M de dicha sustancia tiene un pH de 3,25, determina la constante de disociación de la niacina.



Conocemos x , puesto que sabemos el pH: $\text{pH} = -\log(x) = 3,25 \Rightarrow x = 5,62 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

La expresión de la constante de equilibrio es: $K_a = \frac{x \cdot x}{0,02 - x}$

La solución es: $K_a = 1,63 \cdot 10^{-5}$

16. ¿Qué concentración debe tener una disolución de HCl para que tenga el mismo pH que otra de ácido acético 0,50 M?

El HCl es un ácido fuerte, y el acético, un ácido débil. Para que tengan el mismo pH, la concentración de HCl debe coincidir con la de hidronio disuelto en la disolución acética.

El equilibrio del ácido acético es: $\underbrace{\text{CH}_3\text{COOH}}_{0,50-x} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \underbrace{\text{CH}_3\text{COO}^-}_x + \underbrace{\text{H}_3\text{O}^+}_x$, y la expresión

de la constante es: $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,50 - x}$

La solución de esta ecuación es: $x = 2,99 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, lo que da un $\text{pH} = 2,52$

Por tanto, una disolución de HCl que tenga el mismo pH debe tener una concentración $2,99 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

17. Calcula la constante de ionización de un ácido débil monoprotico sabiendo que en una disolución acuosa 0,4 M de dicho ácido se ioniza al 1,5%.

El equilibrio de disociación es el siguiente: $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. Si el grado de

disociación es del 1,5%, entonces $\frac{x}{0,4} = 0,015$, luego $x = 0,006$

$$\text{Así, } K_a = \frac{x \cdot x}{0,4 - x} = 5,71 \cdot 10^{-4}$$

18. El componente activo de la aspirina es el ácido acetilsalicílico, un ácido monoprótico débil cuya fórmula empírica es $\text{C}_9\text{O}_4\text{H}_8$. Calcula el pH de una disolución resultado de disolver 0,1 g de aspirina en agua hasta un volumen de 100 mL.

La concentración de la disolución es $c = \frac{0,1 \text{ g}}{180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L}}$

El equilibrio de disociación es: $\text{C}_9\text{O}_4\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_9\text{O}_4\text{H}_7^- + \text{H}_3\text{O}^+$

$$K_a = 3,7 \cdot 10^{-4} = \frac{x \cdot x}{c - x}$$

La solución es $x = 1,26 \cdot 10^{-3}$ y $\text{pH} = 2,9$

19. Calcula:

a) El pH de la disolución resultante de mezclar 50 mL de HCl 1,0 M con 75 mL de NaOH 0,5 M.

b) Los mL de disolución acuosa 0,10 M de NaOH que hay que añadir a 100 mL de agua para que el pH resultante sea 12,0.

a) Ambos se disocian totalmente.

El n.º de moles de ácido de la primera disolución es de $0,05 \times 1 = 0,05$ moles.

El n.º de moles de base de la segunda disolución es de $0,075 \times 0,5 = 0,0375$ moles.

Se neutralizan 0,0375 moles de ácido y el mismo n.º de moles de base, quedando en la disolución 0,0125 moles, en 125 mL de disolución total (suponiendo que los volúmenes se pueden sumar).

Así, la concentración de cationes hidronio es de 0,1 M y el $\text{pH} = 1$

b) Si el $\text{pH} = 12$, entonces $[\text{OH}^-] = 10^{-2}$ M. Esa concentración se consigue si se

$$\text{cumple que } 10^{-2} = \frac{\text{n.º de moles de OH}^-}{\text{volumen final (en L)}} = \frac{V \times 0,1}{0,1 + V}$$

La solución es $V = 1,11 \cdot 10^{-2} = 11,1$ mL

20. Una disolución 10^{-4} M de hidróxido de sodio tiene el mismo pH que otra disolución de hipoclorito de sodio, NaClO . Calcula la concentración inicial de la disolución de hipoclorito de sodio.

El hipoclorito es la base conjugada de un ácido débil. Es necesario tener en cuenta su equilibrio de disociación: $\underbrace{\text{ClO}^-}_{c-x} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \underbrace{\text{HClO}}_x + \underbrace{\text{OH}^-}_x$, donde la constante es:

$$K_a = 3,33 \cdot 10^{-7} = \frac{x \cdot x}{c - x}$$

Si el pH es el mismo que la disolución de NaOH, entonces la concentración de hidróxido disuelto debe ser $10^{-4} \text{ M} = x$. Así, $c = 0,03 \text{ M}$

Hidrólisis de sales y disoluciones reguladoras de pH

21. El nitrato de amonio es una sal que se utiliza como fertilizante. Al añadir al suelo una disolución acuosa de dicha sal, ¿producirá alguna variación en su pH?

Para responder a la pregunta, debemos comprobar si los dos iones del fertilizante experimentan hidrólisis ácida o básica.

El nitrato es la base conjugada del ácido nítrico, que es un ácido fuerte. No presenta hidrólisis.

El amonio es el ácido conjugado de una base débil, el amoníaco. Experimenta una hidrólisis ácida. El fertilizante disminuirá el pH del suelo.

22. Una disolución acuosa de cianuro potásico, ¿es ácida, básica o neutra? Justifica la respuesta.

Para responder a la pregunta, debemos comprobar si los dos iones de la sal experimentan hidrólisis ácida o básica.

El catión potasio es el ácido conjugado de la base fuerte KOH, por tanto, no presentará hidrólisis.

El cianuro es la base conjugada del ácido cianhídrico, un ácido débil. Por tanto, experimentará una hidrólisis básica. La disolución será básica.

23. Razona si las disoluciones acuosas de las siguientes sales serán ácidas, básicas o neutras: a) KCl; b) NH_4Br ; d) Na_2CO_3 ; Na_2S ; e) AlCl_3 .

a) El catión potasio es el ácido conjugado de la base fuerte KOH, por tanto, no presentará hidrólisis.

El cloruro es la base conjugada del ácido fuerte HCl, por tanto, no presenta hidrólisis.

La disolución será neutra.

b) El amonio es el ácido conjugado de la base débil amoníaco. Experimenta una hidrólisis ácida.

El bromuro es la base conjugada del ácido fuerte HBr, por tanto, no presenta hidrólisis.

La disolución será ácida.

c) El catión sodio es el ácido conjugado de la base fuerte NaOH, por tanto, no presentará hidrólisis.

El carbonato es la base conjugada del ácido débil hidrogenocarbonato. Por tanto, experimentará hidrólisis básica.

La disolución será básica.

- d) El catión sodio es el ácido conjugado de la base fuerte NaOH, por tanto, no presentará hidrólisis.

El sulfuro es la base conjugada del ácido débil hidrogenosulfuro. Por tanto, experimentará hidrólisis básica.

La disolución será básica.

- e) El catión aluminio es el ácido conjugado de la base débil dihidroxidoaluminato. Por tanto, experimentará una hidrólisis ácida.

El cloruro es la base conjugado del ácido fuerte clorhídrico. No habrá hidrólisis.

La disolución será ácida.

24. Disponemos de las siguientes sustancias: ácido sulfúrico, sulfato de sodio, ácido nítrico, nitrato amónico, amoníaco y cloruro amónico. Indica qué pares pueden formar una solución reguladora del pH.

Una disolución reguladora está formada por los iones de un par ácido/base conjugada débiles. Esto solo se cumple en los pares: $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ y $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3$.

25. Explica cuál de las siguientes disoluciones tiene el pH más alto y cuál el más bajo: a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$; b) NH_4Cl ; c) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

La disolución a) está formada por una base, el benzoato, y un catión neutro, el sodio.

La disolución b) está formada por un ácido, el catión amonio, y un anión neutro, el cloruro.

La disolución c) está formada por una base, el acetato, y un ácido, el amonio.

El pH más alto será el de la disolución más básica, la a).

El pH más bajo será el de la disolución más ácida, la b).

26. Calcula el pH de las siguientes disoluciones acuosas:

a) KCN 0,1 M; b) NH_4Cl 0,1 M.

a) El cianuro experimenta hidrólisis básica: $\underbrace{\text{CN}^-}_{0,1-x} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \underbrace{\text{HCN}}_x + \underbrace{\text{CN}^-}_x$, donde

$$K_b = \frac{10^{-14}}{4,9 \cdot 10^{-10}} = \frac{x \cdot x}{0,1 - x}, x = 1,42 \cdot 10^{-3} \text{ M} = [\text{OH}^-]. \text{ El pH} = 11,15$$

b) El amonio experimenta hidrólisis ácida: $\underbrace{\text{NH}_4^+}_{0,1-x} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \underbrace{\text{NH}_3}_x + \underbrace{\text{H}_3\text{O}^+}_x$, donde

$$K_a = 5,6 \cdot 10^{-10} = \frac{x \cdot x}{0,1 - x}, x = 7,48 \cdot 10^{-6} \text{ M}, \text{ y pH} = 5,12$$

Valoraciones ácido-base. Indicadores

27. Explica razonadamente si, en el punto de equivalencia, cada una de las siguientes afirmaciones es cierta o no:

- a) El número de moles de ácido y de base que han reaccionado es el mismo.**
- b) El pH de la disolución final es siempre 7.**
- c) Los volúmenes de ácido y de base consumidos son siempre diferentes.**

- a) Cierto. En el punto de equivalencia coincide el n.º de moles de ácido y de base.
- b) Falso. Depende de la naturaleza del ácido y de la base. Si ambos son fuertes, el punto de equivalencia ocurre a $\text{pH} = 7$. En otro caso, no.
- c) Falso. Podría ocurrir que coincidieran. El volumen de ácido o base no es relevante, lo que sí lo es, es el n.º de moles de uno y de otro, que es igual al volumen por la concentración.

28. Se dispone de 200 mL de una disolución 0,50 M de HCl. De dicha disolución se preparan cuatro alícuotas de 50 mL, a cada una de las cuales se le añade 10 mL, 49,0 mL, 49,9 mL y 50,01 mL de NaOH 0,50 M.

- a) Calcula el pH de las cuatro disoluciones resultantes.**
- b) Dibuja la curva de valoración resultante.**

¿Qué indicador elegiríamos? ¿Por qué?

- a) El número de moles de ácido presente en los 50 mL de disolución de HCl es $0,05 \times 0,5 = 0,025$ moles de H_3O^+ .

El número de moles de base que se añade en cada una de las cantidades de NaOH es, respectivamente, de:

a1) $0,01 \times 0,5 = 0,005$ moles de OH^-

a2) $0,049 \times 0,5 = 0,0245$ moles de OH^-

a3) $0,0499 \times 0,5 = 0,02495$ moles de OH^-

a4) $0,05001 \times 0,5 = 0,025005$ moles de OH^-

Tras la neutralización, en cada una de esas 4 disoluciones queda una concentración de ácido de:

a1) $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{(0,025 - 0,005) \text{ mol}}{(50 + 10) 10^{-3}} = 0,333 \text{ M}$, y el $\text{pH} = 0,48$

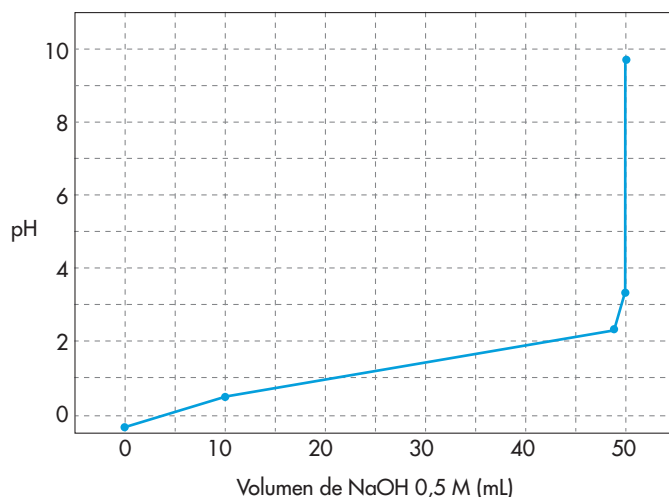
a2) $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{(0,025 - 0,0245) \text{ mol}}{(50 + 49) 10^{-3}} = 0,00505 \text{ M}$, y el $\text{pH} = 2,30$

a3) $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{(0,025 - 0,02495) \text{ mol}}{(50 + 49,9) 10^{-3}} = 0,0005 \text{ M}$, y el $\text{pH} = 3,3$

- a4) El n.º de moles de OH^- excede al n.º de moles de H_3O^+ . Tras la neutralización, queda una concentración de hidróxido:

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,025005 - 0,025}{(50 + 50,01) 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Es decir, una concentración de hidronio de $2 \cdot 10^{-10}$ M, y un pH = 9,7



b) El indicador que utilizamos en esta valoración será el azul de bromotimol o el tornasol, pues el pH = 7 (puesto que se trata de un ácido fuerte y no base fuerte) está dentro de su intervalo de viraje.

29. Explica cómo se podría determinar en el laboratorio la pureza de un carbonato de sodio comercial. Indica el material que se necesitaría y haz un dibujo del montaje práctico.

El carbonato de sodio es una base. Su peso molecular es de 105,989 g/mol.

Preparamos una disolución de un ácido con el que valorar una disolución de carbonato. Por ejemplo, el ácido oxálico (ácido que disocia dos protones), que es un patrón. Podemos preparar una disolución 0,1 M de ácido oxálico.

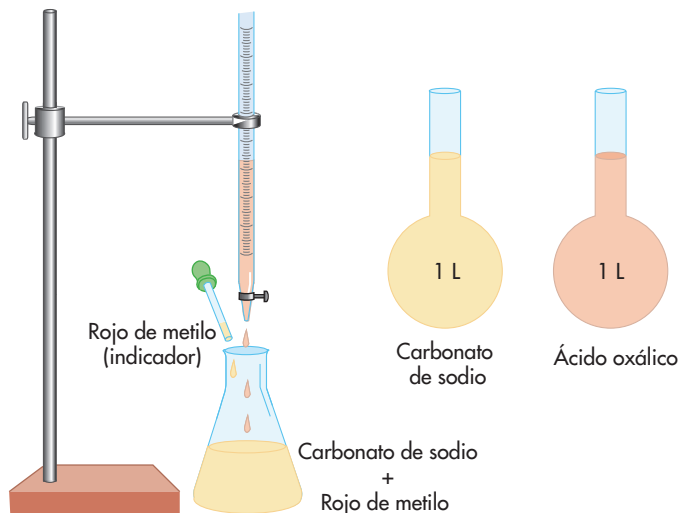
Pesamos con precisión una cantidad de carbonato que, si fuese puro, nos diese una disolución 0,1 M de carbonato. Por ejemplo, $m_{teórica} = 10,5989$ g, que disolveremos en 1 L.

Tomamos 20 mL de la disolución de carbonato, y la valoramos con oxálico, añadiendo un indicador como el rojo de metilo (su intervalo de viraje está en la región ácida. Así nos aseguramos de que en la neutralización, la reacción es de un mol de carbonato por cada mol de oxálico).

En la valoración, gastamos un volumen V_{ox} (en mL) de ácido. La concentración del carbonato será $c(M) = \frac{V_{ox}(mL) \times 0,1 M}{20 mL}$. Así, la cantidad de carbonato puro presente en la disolución de carbonato (en los 10,5989 g que pesamos para prepararla y que llevamos a 1 L) será de $c \cdot 1$ moles, o de $m_{real} = \frac{c \cdot 1}{105,989}$ gramos. El grado de pureza será:

$$\% \text{ de pureza} = \frac{m_{real}}{m_{teórica}} \cdot 100$$

Material necesario: carbonato de sodio, ácido oxálico, agua destilada, rojo de metilo, pesasustancias, balanza analítica, vaso de precipitados de 500 mL, agitador, 2 matracas aforadas de 1 L, erlenmeyer de 100 mL, bureta, pie y pinzas.



30. El tornasol es un indicador cuyo pH de cambio de color está comprendido en el intervalo 6-8.

Razona en cuál o cuáles de las siguientes valoraciones se podría utilizar como indicador del punto final:

- a) Ácido fuerte con una base fuerte.
- b) Ácido débil con base fuerte.
- c) Ácido fuerte con base débil.

El único caso en el que el punto de equivalencia cae en el intervalo de viraje del tornasol es el a), que es $\text{pH} = 7$. En b), el pH será de 8-10, y en c), de $\text{pH} = 4-6$.

31. ¿Qué es un indicador ácido-base? La heliantina es un indicador cuyo intervalo de viraje es 3,1-4,4. ¿Podría utilizarse en la valoración de hidróxido sódico con ácido clorhídrico? ¿Y en la de amoníaco con ácido clorhídrico? Justifica las respuestas.

Un indicador es una sustancia con carácter de ácido débil o base débil que se caracterizan por tener distinto color la forma ácida y su base conjugada (o la forma básica y su ácido conjugado).

El pH del punto de equivalencia de la sosa y el clorhídrico es de 7. La heliantina no serviría en este caso.

En el segundo caso, el punto de equivalencia ocurrirá a un pH ácido. La heliantina sí serviría.

32. Se toman 15 mL de ácido nítrico concentrado del 38% en peso y densidad 1,23 g/mL y se diluyen en una cantidad de agua suficiente hasta alcanzar un volumen final de 500 mL.

A continuación, se valoran 50 mL de esta disolución con amoníaco, necesi-
tándose 38,5 mL de la disolución amoniacal. El indicador elegido fue rojo
congo, zona de viraje, 3-5.

a) ¿Cuál era el pH de la disolución amoniacal?

b) ¿Ha sido correcta la elección del indicador?

Justifica la respuesta.

a) En 15 mL de ácido del 38% de riqueza y densidad 1,23 g/mL hay:

$$\frac{15 \times 1,23 \times 0,38}{63} = 0,1113 \text{ moles de ácido}$$

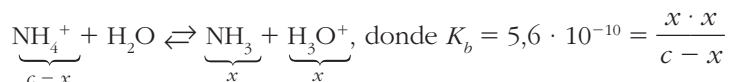
que se disuelven en una disolución de 500 mL.

En la muestra de 50 mL de esa disolución hay, por tanto, 0,01113 moles de ácido,
que neutralizan a 38,5 mL de disolución amoniacal. La concentración de esta últi-
ma será la resultante de $0,01113 = 38,5 \cdot 10^{-3} \cdot c$, es decir, $c = 0,289$ M

Para saber el pH de esta disolución, hay que considerar el equilibrio del amoníaco
en agua: $\underbrace{\text{NH}_3}_{0,289-x} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \underbrace{\text{NH}_4^+}_x + \underbrace{\text{OH}^-}_x$, donde $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,289 - x}$. La

solución es $x = 2,27 \cdot 10^{-3}$ M = $[\text{OH}^-]$. Por tanto, la concentración de hidronio
será: $\frac{10^{-14}}{2,27 \cdot 10^{-3}} = 4,40 \cdot 10^{-12}$ M, y el pH = 11,36

b) Tras la neutralización, queda una disolución con 0,01113 moles de NH_4^+ en un
volumen de 88,5 mL. El equilibrio del amonio en agua es:



Como $c = 0,126$ M, $x = 8,39 \cdot 10^{-6}$ M. Esto supone un pH de 5,07, que está en el
límite superior del intervalo de viraje del indicador elegido, el rojo congo.

10

REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

SOLUCIONES A LAS CUESTIONES DE INICIACIÓN

1. ¿Cuáles de los siguientes procesos implican una reacción de oxidación?: *a)* la combustión de una hoja de papel; *b)* la oxidación de un clavo de hierro; *c)* el funcionamiento de una pila; *d)* el paso de la corriente por un cable de cobre; *e)* ninguno de ellos.

Son reacciones de oxidación los procesos *a)*, *b)* y *c)*. El proceso *d)* no es una reacción de oxidación, ya que no hay transferencia de electrones entre dos especies. Por tanto, la proposición *e)* es falsa.

2. Consideremos las reacciones: $\text{Fe} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{FeO}$; $\text{Na} + 1/2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaCl}$.

Razona si es correcto el siguiente comentario: “En la primera reacción se oxida el hierro”. “En la segunda, el sodio también se oxida”.

Desde el concepto moderno de oxidación-reducción, el comentario es correcto. En la primera reacción el metal se oxida ya que cede electrones al oxígeno, hecho que también experimenta el sodio al cederle un electrón al cloro.

3. Señala en las analogías y las diferencias entre una valoración ácido-base y una valoración redox.

Analogías: En el punto de equivalencia se produce una variación brusca en alguna magnitud de la disolución, detectable mediante un indicador.

Diferencias: El tipo de reacción.

4. Señala las diferencias entre una pila normal, una pila recargable y un acumulador.

Pila normal: No puede recargarse una vez agotada.

Pila recargable: Puede recargarse, pero es de pequeño tamaño.

Acumulador: Puede recargarse, pero tiene mayor tamaño que una pila recargable y, por tanto, mayor capacidad para producir una corriente eléctrica.

10

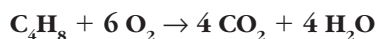
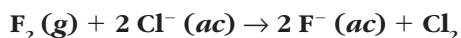
REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES PROPUESTAS EN EL INTERIOR DE LA UNIDAD

1. ¿Por qué en los procesos redox no puede existir una única semirreacción de oxidación o de reducción?

Porque se trata de una reacción de transferencia: una especie cede electrones (se oxida) a otra (que se reduce). Es imposible que una especie ceda o acepte electrones si no hay otra que los acepte o ceda simultáneamente.

2. En las siguientes reacciones, señala el oxidante y el reductor:



Oxidante: Cl_2

Reductor: Mg

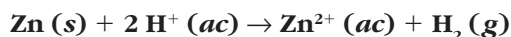
Oxidante: F_2

Reductor: Cl^-

Oxidante: O_2

Reductor: C_4H_8

3. Utiliza la siguiente reacción para definir oxidante, reductor, oxidación y reducción:



En la semirreacción de oxidación, el cinc (reductor) se oxida (pierde electrones).

En la semirreacción de reducción, el protón (oxidante) se reduce (gana electrones).

4. Asigna un número de oxidación al cloro en cada una de las siguientes especies químicas: NaCl ; Cl_2 ; HClO ; HClO_3 ; HClO_4 .

Justifica cuál de ellas puede tener el mayor carácter oxidante.

NaCl : -1

Cl_2 : 0

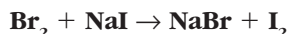
HClO : +1

HClO_3 : +5

HClO_4 : +7

El más oxidante será aquel en el que el cloro tenga mayor número de oxidación: el ácido perclórico, HClO_4 .

5. Dada la reacción sin ajustar:



Justifica si se trata de un proceso redox, y, en ese caso, indica cuál es el agente oxidante y cuál el reductor. Escribe, además, los respectivos pares conjugados Ox/Red.

El bromo cambia de número de oxidación: desde 0 (Br_2) hasta -1 (NaBr).

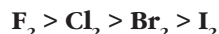
El yodo también cambia su número de oxidación: desde -1 (NaI) hasta 0 (I_2).

El bromo se reduce (oxidante), y el yodo se oxida (reductor).

Por tanto, sí es una reacción redox.

Los pares Ox/Red son: Br_2/Br^- y I_2/I^- .

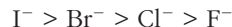
6. Los halógenos, X_2 , se reducen fácilmente a haluros, X^- . Sabiendo que su carácter oxidante varía según:



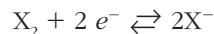
a) Escribe los reductores de los pares conjugados correspondientes y ordénalos en orden creciente a su carácter reductor.

b) Escribe para cada uno de ellos el proceso $\text{Ox} + n e^- \rightleftharpoons \text{Red}$.

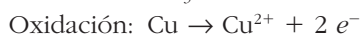
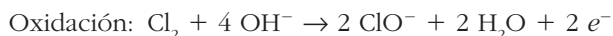
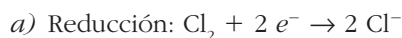
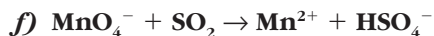
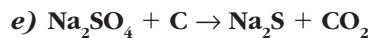
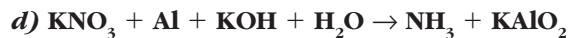
El carácter reductor de sus pares conjugados será el inverso:



El proceso de todos ellos será el mismo:



7. Ajusta las siguientes reacciones por el método del ion-electrón:



- d) Reducción: $\text{NO}_3^- + 6 \text{H}_2\text{O} + 8 e^- \rightarrow \text{NH}_3 + 9 \text{OH}^-$
 Oxidación: $\text{Al} + 4 \text{OH}^- \rightarrow \text{AlO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 3 e^-$
 $3 \text{KNO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} + 8 \text{Al} + 5 \text{KOH} \rightarrow 3 \text{NH}_3 + 8 \text{KAlO}_2$
- e) Reducción: $\text{SO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 8 e^- \rightarrow \text{S}^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O}$
 Oxidación: $\text{C} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 e^-$
 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{C} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + 2 \text{CO}_2$
- f) Reducción: $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
 Oxidación: $\text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_4^- + 3 \text{H}^+ + 2 e^-$
 $2 \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ + 5 \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{HSO}_4^-$

8. Calcula la masa equivalente de las siguientes sustancias:

a) El ion MnO_4^- cuando se reduce a MnO_2 .

b) El HNO_3 cuando se reduce a NO .

c) El KI cuando se oxida a I_2 .

$$a) \text{Eq}(\text{MnO}_4^-) = \frac{M}{n} = \frac{118,938}{3} = 39,646 \text{ g}$$

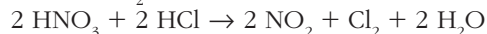
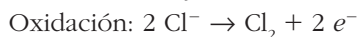
$$b) \text{Eq}(\text{HNO}_3) = \frac{M}{n} = \frac{63}{3} = 21 \text{ g}$$

$$c) \text{Eq}(\text{KI}) = \frac{M}{n} = \frac{166}{1} = 166 \text{ g}$$

9. El Cl_2 se puede obtener por la oxidación del HCl con HNO_3 , produciéndose simultáneamente NO_2 y H_2O .

a) Ajusta la reacción por el método del ion-electrón.

b) Calcula el volumen de Cl_2 obtenido, a 17°C y 720 mmHg , cuando se hacen reaccionar 100 mL de una disolución 1 M de HCl con HNO_3 en exceso.



b) 100 mL de HCl 1 M suponen $0,1$ moles de HCl , que darán lugar, según la estequiometría de la reacción, a $0,05$ moles de cloro que, en las condiciones descritas de presión y temperatura ocuparán:

$$\frac{0,05 \times 0,082 \times 290}{\frac{720}{760}} = 1,255 \text{ L}$$

10. Dibuja y nombra todas las partes que componen una pila formada por dos electrodos de Fe y Cu , sabiendo que el Fe actúa como ánodo. Escribe, además, las semirreacciones que tienen lugar si ambos elementos forman iones dipositivos.

El potencial estándar de reducción del par $\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}$ es $-0,44 \text{ V}$.

El potencial estándar de reducción del par $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ es $+0,34 \text{ V}$.

En el ánodo ocurre la oxidación: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 e^{-}$

En el cátodo, la reducción: $\text{Cu}^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow \text{Cu}$

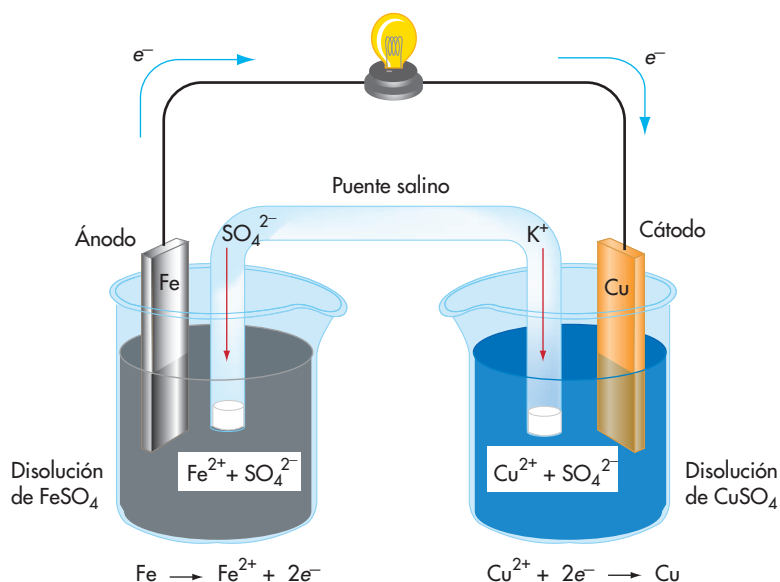
El hierro metálico del ánodo se oxida, aportando cationes hierro (II) a la disolución, y electrones, que circulan por el circuito hacia el cátodo. Los aniones del puente salino compensan el exceso de carga positiva que aparece en la disolución.

En el cátodo, los electrones que provienen del ánodo más los cationes cobre (II) se reducen, depositándose cobre metálico en él. El defecto de carga positiva que se produce es compensado por los cationes que haya en el puente salino.

El puente salino, además, sirve para cerrar el circuito eléctrico.

El potencial estándar de la pila será: $E^{\circ} = -(-0,44) + 0,34 = 0,78 \text{ V}$

La representación de la pila es: $\text{Fe} | \text{Fe}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$



11. Se construye una celda con electrodos de Ag^{+}/Ag y Ni^{2+}/Ni unidos mediante un puente salino de NH_4Cl . Indica:

- Las reacciones parciales en los electrodos.
- La polaridad de los electrodos y el sentido en el que se desplazan los electrones.
- Cuál será el ánodo y cuál el cátodo.
- La misión del puente salino.
- La reacción global de la celda así como su *fem*.

Las semirreacciones son:

En el ánodo, polo negativo, la oxidación: $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2 e^{-}$

En el cátodo, polo positivo, la reducción: $\text{Ag}^{+} + 1 e^{-} \rightarrow \text{Ag}$

La reacción global es: $\text{Ni} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2 \text{Ag}$

El potencial estándar de la pila es: $E^\circ = 0,25 + 0,80 = 1,05 \text{ V}$

En el ánodo, como resultado de la oxidación del níquel, se liberan cationes níquel (II) a la disolución. El exceso de carga positiva que esto supone es compensado por los aniones del puente salino. Los electrones liberados en la oxidación avanzan por el circuito hacia el otro electrodo, el cátodo, donde los cationes plata aceptan esos electrones para reducirse a plata metálica. El defecto de carga positiva en la disolución de ese lado de la pila es compensado por los cationes del puente salino. Este sirve, además, para cerrar el circuito eléctrico.

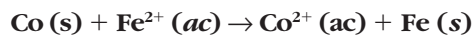
12. En dos vasos que contienen disolución acuosa de NiCl_2 se introduce una cucharilla de Zn, en el primero, y otra de Cu, en el segundo. ¿Ocurrirá alguna reacción? Escribe las ecuaciones correspondientes.

La reacción posible supone la oxidación del metal por parte de los cationes níquel (II), que se reduce según la semirreacción: $\text{Ni}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Ni}$. El potencial de esta reducción es $E^\circ = -0,25 \text{ V}$.

En el caso del cinc, la oxidación es: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 e^-$. El potencial de oxidación es $+0,76 \text{ V}$, y la reacción global da un potencial positivo, luego la reacción sí ocurre.

En el caso del cobre, la oxidación es: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 e^-$, con un potencial de oxidación de $-0,34 \text{ V}$. La reacción no ocurre.

13. Predice si la siguiente reacción, donde las concentraciones de todos los iones son 1 M, tendrá lugar espontáneamente:



¿Y si ahora las concentraciones son $[\text{Co}^{2+}] = 0,15 \text{ M}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,68 \text{ M}$?

La oxidación del cobalto a cobalto (II) tiene un potencial de $+0,28 \text{ V}$.

La reducción del hierro (II) a hierro metálico tiene un potencial de $-0,44 \text{ V}$.

En condiciones estándar, la reacción no es espontánea, pues el potencial resultante es de $-0,16 \text{ V}$.

En las condiciones del enunciado, hay que utilizar la fórmula de Nernst:

$$E = -0,16 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{0,15}{0,68} = -0,14 \text{ V}$$

Tampoco ocurre en estas condiciones.

14. En la electrólisis de una disolución acuosa de CuCl_2 se produce Cl_2 gaseoso y Cu metálico. Escribe los procesos que ocurren en el ánodo y en el cátodo, indicando la diferencia de potencial mínima necesaria para producir la electrólisis de dicha sal.

Al pasar la corriente por el sistema, ocurren los siguientes procesos:

En el ánodo, polo positivo, ocurre la oxidación: $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 e^-$. $E^\circ = -1,36 \text{ V}$

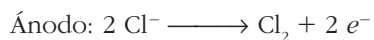
En el cátodo, polo negativo, ocurre la reducción: $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}$, $E^\circ = 0,34 \text{ V}$

La diferencia de potencial mínima para la electrólisis es de $1,02 \text{ V}$.

15. Una corriente de 10 A está circulando durante 120 minutos sobre cloruro de sodio fundido. Calcula el volumen de cloro, medido a 720 mmHg y 300 K, que se desprenderá en el ánodo.

Carga que atraviesa el circuito: $q = I \cdot t = 10 \text{ A} \times (120 \times 60) \text{ s} = 72\,000 \text{ C}$

El proceso de oxidación que tiene lugar en el ánodo es:



según el cual: $\frac{2 \text{ mol } e^-}{1 \text{ mol Cl}_2} = \frac{2 \times 96\,500 \text{ C}}{1 \text{ mol Cl}_2}$

Por tanto:

$$\frac{193\,000 \text{ C}}{1 \text{ mol Cl}_2} = \frac{72\,000 \text{ C}}{x} ; x = 0,373 \text{ mol de Cl}_2 \text{ se desprenderán en el ánodo.}$$

En las condiciones indicadas en el enunciado, corresponden a:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{0,373 \text{ mol} \times 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 300 \text{ K}}{\frac{720}{760} \text{ atm}} = 9,69 \text{ L}$$

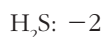
10

REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES DE FINAL DE UNIDAD

Generales sobre oxidación-reducción

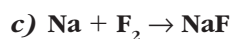
1. Determina los estados de oxidación del azufre en las siguientes sustancias: H_2S ; S ; Na_2SO_3 ; Na_2SO_4 , e indica cuál es la más oxidante.



2. El ácido nítrico es una sustancia que en medio ácido se comporta como un oxidante fuerte. Justifica cuál de las siguientes especies es la que tiene menos posibilidades de formarse cuando reaccione con un reductor fuerte: N_2O ; NO ; NO_2 ; N_2O_4 ; N_2O_5 ; NH_4^+ .

Evidentemente, el N_2O_5 , porque es una especie en la que el número de oxidación es +5, el mismo que en el ácido nítrico.

3. Dadas las siguientes reacciones, sin ajustar, justifica si son o no procesos redox. En caso afirmativo, identifica la especie que se oxida y la que se reduce, así como la especie oxidante y la reductora.

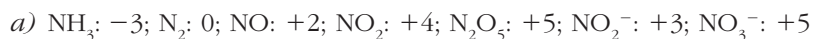
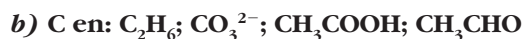


a) Sí es una reacción redox: el oxidante es el ácido sulfúrico, y el reductor, el cinc.

b) No es una reacción redox, porque ningún elemento cambia su número de oxidación.

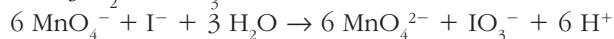
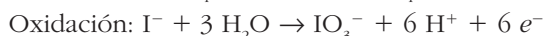
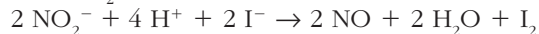
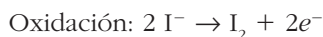
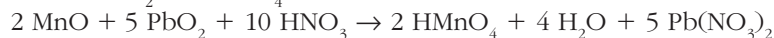
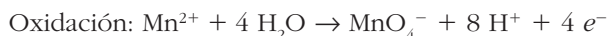
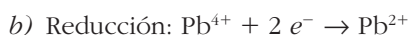
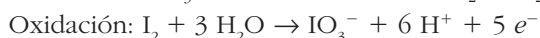
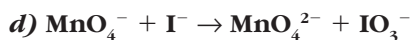
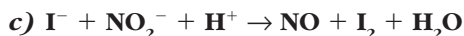
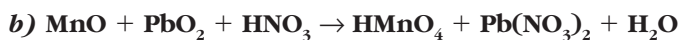
c) Sí es un proceso redox. El oxidante es el flúor, y el reductor, el sodio.

4. Asigna el número de oxidación con el que actúa el N o el C en cada especie química:

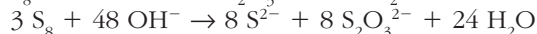
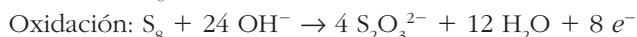
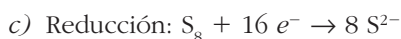
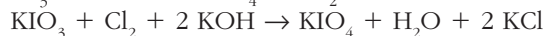
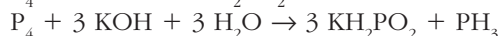
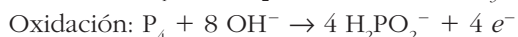
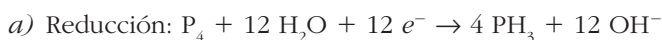
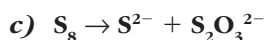


Estequiometría de los procesos redox

5. Ajusta las siguientes reacciones redox en medio ácido:

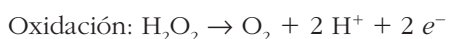
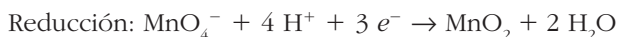


6. Ajusta las siguientes reacciones redox en medio básico:



7. En medio ácido sulfúrico, el ion permanganato oxida al peróxido de hidrógeno y se reduce a ion manganeso (II). Calcula las masas equivalentes de ambos reactivos.

Las semirreacciones redox son:



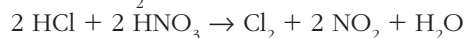
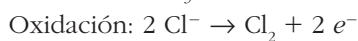
La masa equivalente de cada reactivo es igual a su masa molecular dividida por el número de electrones transferidos:

$$Eq \text{ de } \text{MnO}_4^- = \frac{54,938}{3} = 18,313 \text{ g} \quad ; \quad Eq \text{ de } \text{H}_2\text{O}_2 = \frac{34}{2} = 17 \text{ g}$$

8. Un método de obtención del cloro se basa en la oxidación del ácido clorhídrico con ácido nítrico, produciéndose, simultáneamente, dióxido de nitrógeno y agua.

a) Ajusta la reacción por el método del ion-electrón.

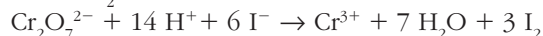
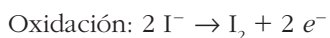
b) Determina el volumen de cloro así obtenido, medido en condiciones normales, cuando se hacen reaccionar 100 mL de ácido clorhídrico 0,5 M con ácido nítrico en exceso, si el rendimiento de la reacción es del 70%.



b) 100 mL de disolución 0,5 M de HCl contienen 0,05 moles de HCl, que producirán 0,025 moles de cloro si la reacción tuviese un rendimiento del 100%.

Como es del 70%, se obtienen 0,0175 moles de cloro que, en condiciones normales, ocuparán $0,0175 \times 22,4 \text{ L} = 0,392$ litros.

9. El dicromato de potasio, en medio ácido, oxida a los iones yoduro a yodo, reduciéndose a sal de cromo (III). A partir de la ecuación iónica ajustada, calcula la masa de yodo obtenida a partir de la reacción de 100 mL de dicromato de potasio 0,1 M con la cantidad suficiente de yoduro de potasio.

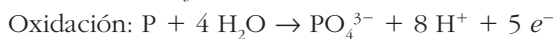


100 mL de dicromato 0,1 M contienen 0,01 moles de dicromato, que reaccionarán produciendo 0,03 moles de yodo, es decir, $0,03 \times 126,9 = 3,81$ g de yodo.

10. Calcula la pureza de una muestra de fósforo, sabiendo que se necesitaron 43 mL de HNO_3 1,5 M para oxidar 1,5 g de dicha muestra, según la reacción:



La reacción no está ajustada. Vamos a hacerlo:



43 mL de disolución de ácido nítrico 1,5 M contienen 0,0645 moles de ácido nítrico, que reaccionan con 3/5 de esa cantidad, es decir, con 0,0387 moles de fósforo.

0,0387 moles de fósforo pesan $0,0387 \times 30,97 \text{ g} = 1,199$ g de fósforo.

Por tanto, la pureza de la muestra será de $\% = \frac{1,199}{1,5} \cdot 100 = 79,9 \%$

Celdas electroquímicas

11. Dada la celda:



a) Indica el electrodo que actúa como ánodo, el que actúa como cátodo, así como el sentido en el que circulan los electrones.

b) Escribe las dos semirreacciones que tienen lugar y calcula el potencial estándar de la celda así formada.

a) El ánodo, electrodo donde ocurre la oxidación, es el par $\text{Sn} \mid \text{Sn}^{2+}$.

El cátodo, donde ocurre la reducción, es el par $\text{Ag}^+ \mid \text{Ag}$.

Los electrones circulan por el circuito desde el ánodo hasta el cátodo.

b) Las dos semirreacciones son:

Reducción: $\text{Ag}^+ + 1 e^- \rightarrow \text{Ag}$, $E^\circ = +0,80 \text{ V}$

Oxidación: $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2 e^-$, $E^\circ = +0,14 \text{ V}$

El potencial estándar de la pila es: $E^\circ = +0,94 \text{ V}$

12. Se construye una pila sumergiendo una varilla de Fe en una disolución 1 M de iones Fe^{2+} y una varilla de Cu en una disolución 1 M de iones Cu^{2+} . Las dos semiceldas se separan mediante un puente salino que contiene KCl.

a) Escribe las semirreacciones que tienen lugar, indicando qué electrodo actúa como ánodo, cuál como cátodo, y la función que tiene el puente salino.

b) Calcula el potencial de la pila así formada.

c) Escribe cómo representarías esta pila.

a) El potencial estándar de reducción del par $\text{Fe}^{2+} \mid \text{Fe}$ es $-0,44 \text{ V}$.

El potencial estándar de reducción del par $\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$ es $+0,34 \text{ V}$.

Por tanto, la reacción espontánea será la de oxidación del hierro y la reducción del Cu^{2+} :

Oxidación (ánodo): $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 e^-$

Reducción (cátodo): $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}$

El hierro metálico del ánodo se oxida, aportando cationes hierro (II) a la disolución y electrones, que circulan por el circuito hacia el cátodo. Los aniones cloruro del puente salino compensan el exceso de carga positiva que aparece en la disolución.

En el cátodo, los electrones que provienen del ánodo más los cationes cobre (II) se reducen, depositándose cobre metálico en él. El defecto de carga positiva que se produce es compensado por los cationes potasio del puente salino.

El puente salino sirve, por tanto, para compensar cargas y cerrar el circuito eléctrico.

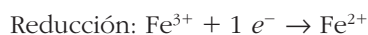
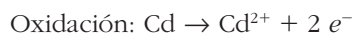
b) El potencial estándar de la pila será:

$$E^\circ = -(-0,44) + 0,34 = 0,78 \text{ V}$$

c) La representación de la pila es: $\text{Fe} \mid \text{Fe}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$

13. ¿Cuáles son las reacciones iónicas y el potencial estándar de la celda compuesta por los pares $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ y Cd^{2+}/Cd ?

La reacción espontánea es la siguiente:



El potencial estándar de la pila es: $E^{\circ} = -(-0,40) + 0,77 = 1,17 \text{ V}$

14. A la vista de los datos de la tabla 1, justifica la validez de las siguientes afirmaciones:

a) El Cu reduce al ion Ag^{+} .

b) El polo negativo de una pila formada por ambos electrodos sería el electrodo de Ag.

c) De todas las especies presentes, el ion Ag^{+} es el oxidante más fuerte.

a) Verdadero. El cobre está por encima de la plata en la tabla:

$E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$. La reacción espontánea será la oxidación del cobre y la reducción del catión plata.

b) Falso. El polo negativo (ánodo) es donde ocurre la oxidación: el cobre.

c) Verdadero. El potencial de reducción más alto (y, por tanto, la mayor capacidad oxidante) corresponde al par Ag^{+}/Ag .

15. Dados los potenciales estándar de reducción de las semiceldas Ag^{+}/Ag , Mg^{2+}/Mg , Fe^{2+}/Fe , Li^{+}/Li , Al^{3+}/Al y $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. Indica:

a)Cuál (o cuáles) de estos metales se oxidarán más fácilmente que el Fe.

b) Qué dos electrodos de los señalados formarán la pila de mayor *fem*, señalando el que actuaría como cátodo.

Los potenciales mencionados son:

$$E^{\circ}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Li}^{+}/\text{Li}) = -3,05 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = +1,61 \text{ V}$$

a) Los metales que se oxidan con más facilidad que el hierro son los que tienen un E° menor que el del hierro, es decir, magnesio, litio y aluminio.

b) La pila de mayor *fem* será la formada por el litio (ánodo), que se oxida, y el cerio (IV) (cátodo), que se reduce. El potencial de esta pila será:

$$E^{\circ} = -(-3,05) + 1,61 = 4,66 \text{ V}$$

16. Halla el potencial de reducción de un electrodo de Zn (s) en una disolución 0,1 M de ZnSO_4 (l).

El potencial, en esas condiciones, se calcula de la siguiente forma:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{\text{Zn}} = -0,76 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{0,1}{1} = -0,7304 \text{ V}$$

Espontaneidad de las reacciones redox

17. Predice cuáles de las siguientes reacciones en disolución acuosa ocurrirán espontáneamente:



a) El potencial de esa pila sería $E^\circ = -2,87 + 0,40 = -2,47$. No es espontánea.

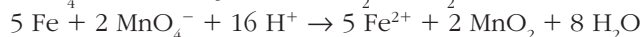
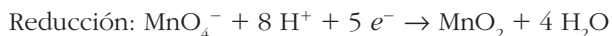
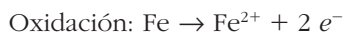
b) El potencial de esa pila sería $E^\circ = 0,34 + 0,44 = 0,78$. Sí es espontánea.

18. Deduce razonadamente y escribiendo la reacción ajustada si:

a) El hierro en su estado elemental puede ser oxidado a hierro (II) con iones MnO_4^- .

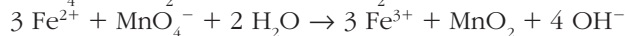
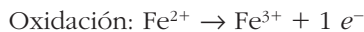
b) Si el Fe^{2+} puede ser oxidado a Fe^{3+} con iones MnO_4^- en medio básico.

a) Las semirreacciones son:



El potencial de esta pila es $E^\circ = 0,44 + 1,51 = 1,95$ V. Es una reacción espontánea.

b) En este caso, las semirreacciones serían:



El potencial de esta pila sería $E^\circ = -0,77 + 0,59 = -0,18$. No sería espontánea.

19. Justifica por qué:

a) Los iones Fe^{3+} y Sn^{2+} no pueden coexistir en la misma disolución.

b) No se puede introducir una cucharilla de cobre en una disolución de nitrato de plata.

a) Los potenciales estándar de reducción del hierro (III) y del estaño (IV) son, respectivamente, +0,77 y +0,13. Por tanto, el potencial estándar de una pila en la que el hierro (III) se reduce y el estaño (II) se oxida es de $0,77 - 0,13 = 0,64$ V. Se produciría espontáneamente la reacción: no pueden coexistir.

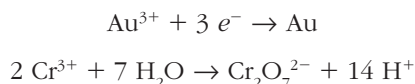
b) Los potenciales estándar de reducción del cobre y de la plata son, respectivamente, +0,34 y +0,80. Por tanto, se produciría espontáneamente la oxidación del cobre y la reducción del catión plata, con un potencial $E^\circ = -0,34 + 0,80 = 0,46$ V.

20. Se mezclan en un vaso, A, volúmenes iguales de una disolución que contiene iones Au^{3+} y otra que contiene iones Cr^{3+} . En otro vaso, B, se mezclan volúmenes iguales de una disolución que contiene Au^{3+} y otra que contiene Ag^+ . Razona si en alguno de los dos vasos se producirá reacción y, en caso afirmativo, escribe e indica las especies oxidante y reductora.

a) El potencial estándar de reducción del par Au^{3+}/Au es +1,50 V.

El potencial estándar de reducción del par $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ es +1,33 V.

La reacción de reducción del catión oro (III) (oxidante) y oxidación del catión cromo (III) (reductor) es espontánea:



b) En el caso B, los dos iones son la forma más oxidada de su especie: es imposible ninguna reacción de oxidación-reducción.

21. Se desea determinar la composición de una muestra de latón (aleación de Zn y Cu). Para ello se toman 0,4 g de muestra, que se hacen reaccionar con HCl 0,1 M, necesitándose 40 mL de ácido hasta completar la reacción. Calcula el porcentaje de Zn y Cu en el latón.

La reacción que se produce es: $\text{Zn} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$

Los 40 mL de ácido clorhídrico 0,1 M contienen 0,004 moles. Por tanto, en la muestra había 0,002 moles de cinc, que pesan $0,002 \times 65,38 \text{ g} = 0,13076 \text{ g}$ de cinc. Esto supone un 32,69% del peso del latón.

La cantidad de cobre será de $0,4 - 0,13076 \text{ g} = 0,26924 \text{ g}$, un 67,31%

Electrólisis

22. ¿Qué volumen de hidrógeno, medido a 720 mmHg y 20 °C, se obtiene en la electrólisis completa de una disolución acuosa 0,1 M de NaCl?

La electrólisis del cloruro de sodio sucede por dos semirreacciones:

Reducción: $2 \text{H}_2\text{O} (l) + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2 (g) + 2 \text{OH}^-$

Oxidación: $2 \text{Cl}^- (ac) \rightarrow \text{Cl}_2 (g) + 2 e^-$

Proceso global: $2 \text{H}_2\text{O} (l) + 2 \text{Cl}^- (ac) \rightarrow \text{H}_2 (g) + \text{Cl}_2 (g) + 2 \text{OH}^-$

En 1 L de la disolución 0,1 M de NaCl hay 0,1 moles de esta sal. Así, se producirán 0,05 moles de hidrógeno que, en las condiciones descritas, ocuparán un volumen de:

$$V_{\text{H}_2} = \frac{0,05 \times 0,082 \times 293,15}{\frac{720}{760}} = 1,27 \text{ L}$$

23. ¿Qué cantidad de electricidad es necesaria para depositar en el cátodo todo el oro contenido en un litro de disolución 0,1 M de AuCl₃?

Para depositar 1 mol de oro a partir del catión oro (III), hacen falta 3 faraday.

Para depositar 0,1 moles, harán falta 0,3 F = 28 941 C.

24. Una corriente de 5,00 A que circula durante 30 minutos, deposita 3,048 g de cinc en el cátodo. Calcula la masa equivalente del cinc.

$$q = I \cdot t = 5 \text{ A} \times (30 \times 60) \text{ s} = 9000 \text{ C}$$

Para depositar un equivalente, hace falta 1 F = 96 470 C.

Para depositar 3,048 g de cinc, han hecho falta 9000 C.

Por tanto, la masa equivalente del cinc será:

$$\frac{3,048 \times 96\,470}{9\,000} = 32,67 \text{ g}$$

25. La misma cantidad de electricidad que libera 0,6474 g de plata, deposita en el cátodo de una cuba electrolítica que contiene una sal de oro, 0,3942 g de este metal. Determina el estado de oxidación del oro en dicha sal.

$$0,6474 \text{ g de plata son } \frac{0,6474}{M_{\text{Ag}}} = \frac{0,6474}{107,8682} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ moles de Ag.}$$

$$0,3942 \text{ g de oro son } \frac{0,3942}{M_{\text{Au}}} = \frac{0,3942}{196,9665} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ moles de Au.}$$

Como la reacción de la plata es de reducción del catión Ag⁺ a plata metálica, Ag, si esa electricidad ha servido para transformar un número de moles de oro 1/3 menor, es que el estado de oxidación del oro era +3.

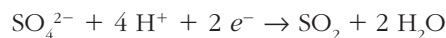
26. Se conectan en serie dos cubas electrolíticas que contienen CuSO₄ y Al₂(SO₄)₃, respectivamente, por las que ha circulado una corriente de 0,5 A durante 1,5 horas.

a) Escribe las reacciones que se producen en el cátodo de ambas cubas.

b) Calcula la masa de producto que se ha depositado en dicho electrodo.

a) En el cátodo de la primera cuba ocurre la reducción del cobre: $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}$

En el cátodo de la segunda cuba ocurre la reducción del sulfato:



b) La cantidad de electricidad generada es:

$$0,5 \text{ A} \times (1,5 \times 3600) \text{ s} = 2700 \text{ C}$$

$$\text{Por tanto, se depositan } \frac{2700 \times 63,546}{2 \times 96\,470} = 0,889 \text{ g de Cu en la primera cuba,}$$

$$\text{y } \frac{2700 \times 64,06}{2 \times 96\,470} = 0,889 \text{ g de SO}_2 \text{ en la segunda cuba.}$$

- 27. Se desea platear electrolíticamente una superficie metálica de 10 cm² hasta alcanzar un recubrimiento de 0,74 mm de espesor. Para ello se dispone de una corriente de 0,75 A. Calcula el tiempo que ha de estar circulando la corriente.**

La densidad de la plata es 10,5 g/cm³.

El volumen que se quiere platear es $V = 10 \text{ cm}^2 \times 0,074 \text{ cm} = 0,74 \text{ cm}^3$, lo que supone $0,74 \times 10,5 = 7,77 \text{ g}$ de plata; es decir $\frac{7,77 \text{ g}}{107,91 \text{ g/mol}} = 7,2 \times 10^{-2}$ moles.

Para depositar un mol hacen falta 96470 C, luego para depositar $7,2 \times 10^{-2}$ moles, hacen falta $(0,75 \text{ A} \cdot x \text{ segundos}) \text{ C}$.

Por tanto, $x = \frac{7,2 \cdot 10^{-2} \times 96470}{0,75} = 9287,04$ segundos o 2,57 horas.

- 28. Para platear una pulsera colocada como cátodo, se hace pasar durante 1 hora una corriente de 0,6 A a través de un litro de una disolución acuosa 1,0 M de nitrato de plata. Calcula:**

a) La masa de plata depositada en la pulsera.

b) La concentración de ion Ag⁺ que quedará al final en la disolución.

a) La cantidad de electricidad que circula es: $q = I \cdot t = 0,6 \cdot 3600 = 2160 \text{ C}$

La masa de plata depositada será:

$$\frac{2160 \times 107,8682}{96470} = 2,4152 \text{ g de Ag}$$

b) Si hemos perdido $\frac{2,4152 \text{ g Ag}}{107,8682 \text{ g/mol}} = 2,239 \cdot 10^{-2}$ moles de Ag, y la disolución tenía 1 mol, queda una disolución de concentración 0,9776 M, ya que:

$$\frac{1 - 2,239 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,9776 \text{ mol/L}$$

SOLUCIONES A LAS CUESTIONES DE INICIACIÓN

1. ¿Es correcto decir que el butano tiene de fórmula molecular C_4H_{10} ? ¿Por qué?

No. Por el fenómeno de la isomería. Con dicha fórmula existen más compuestos que no son el butano.

2. ¿Por qué el silicio, perteneciente a la misma familia del carbono y localizado inmediatamente debajo en la Tabla Periódica, no origina una química semejante a la del carbono?

Principalmente, por su mayor tamaño, lo que impide la formación de cadenas.

3. Razona la veracidad o la falsedad de la siguiente afirmación: “Los compuestos de carbono presentan enlace covalente, luego serán sustancias insolubles en agua y con bajos puntos de fusión y de ebullición”.

Falsa. Existen compuestos de carbono donde la presencia de elementos muy electro-negativos, como, por ejemplo, el oxígeno, origina zonas polares en la molécula que permiten su solubilización en agua.

4. Repasa las reglas de formulación y nomenclatura vistas en el curso pasado, y formula y nombra tres alcanos, tres alcoholes, tres ácidos carboxílicos y tres aminas.

Alcanos. CH_3CH_3 : etano. $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_3$: metilbutano. $CH_3CH(CH_3)CH_3$: metilpropano.

Alcoholes: CH_3CH_2OH : etanol. $CH_2OHCHOHCH_2OH$: 1,2,3-propanotriol. CH_3OH : metanol

Ácidos carboxílicos: CH_3COOH : ácido etanoico (o ácido acético). $HCOOH$: ácido metanoico (o ácido fórmico). $CH_2ClCOOH$: ácido cloroetanoico.

Aminas: CH_3NH_2 : metilamina. $CH_3NHCH_2CH_3$: etilmetilamina. $(CH_3)_3N$: trimetilamina.

11

QUÍMICA DEL CARBONO

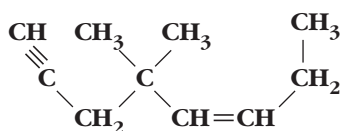
SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES PROPUESTAS EN EL INTERIOR DE LA UNIDAD

1. Expón brevemente por qué son tan numerosos los compuestos de C.

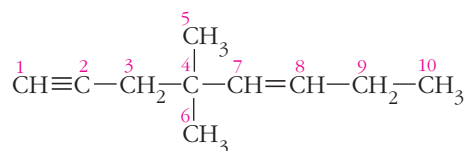
Por tres motivos principalmente:

- 1º: Posibilidad del átomo de C de formar cadenas carbonadas.
- 2º: Posibilidad del átomo de C de unirse consigo mismo mediante enlaces sencillos, dobles y/o triples.
- 3º: Fenómeno de isomería.

2. Dado el siguiente compuesto, identifica el tipo de hibridación que utiliza cada átomo de C, así como cuáles de ellos son carbonos primarios, secundarios, terciarios o cuaternarios:



Numerando los átomos de C de la cadena:



Presentan:

Hibridación sp : C1 y C2.

Hibridación sp^2 : C7 y C8.

Hibridación sp^3 : El resto de los átomos de C.

Son:

Carbonos primarios: C1, C5, C6 y C10.

Carbonos secundarios: C2, C3, C7, C8 y C9.

Carbonos terciarios: C4.

NOTA: La numeración de la cadena tiene como objeto, simplemente, "etiquetar" todos los átomos de C.

3. ¿A qué es debida la existencia de los isómeros *cis-trans*?

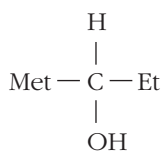
A la presencia de dobles enlaces que origina que los átomos de C (o sustituyentes) se puedan colocar en distintas posiciones.

4. ¿Qué es un carbono asimétrico? Pon un ejemplo de un compuesto donde aparezca dicho tipo de carbono.

Aquel que está rodeado de cuatro sustituyentes diferentes.

Ejemplo: $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$ (2-butanol).

El C2 está rodeado de: CH_3 (met), H, OH y CH_2CH_3 (et).



NOTA: La representación es plana (incorrecta), pero permite visualizar perfectamente el C asimétrico (o quiral).

5. Escribe todos los isómeros del 2-clorobutano, $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

2-clorobutano: $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$. Su fórmula molecular es $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$. Tenemos:

$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$: 1-clorobutano

$\text{CH}_2\text{Cl}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$: 1-cloro-2-metilpropano (1-clorometilpropano)

$\text{CH}_3-\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$: 2-cloro-2-metilpropano (2-clorometilpropano)

6. Formula o nombra, según corresponda:


a) 7-etil-3-metildecano

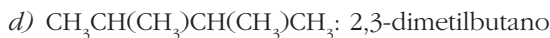
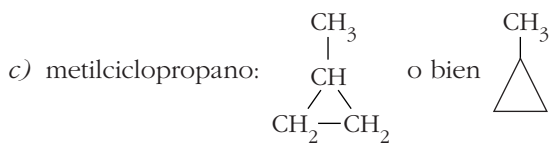
b) ciclobutano

c) metilciclopropano

d) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$

a) 7-etil-3-metildecano: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

b) ciclobutano:  o bien: $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$



7. A la vista de los datos de la tabla 7, ¿qué estado de agregación es previsible que tenga el *n*-decano? ¿Es correcto suponerle un punto de ebullición de 50 °C? Justifica las respuestas.

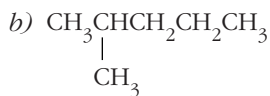
Líquido. No. Si el *n*-hexano tiene p.e. = 69 °C, el *n*-decano, al tener mayor volumen molecular, debe tener un p.e. superior a 69 °C (nunca puede tener 50 °C).

8. Razona el orden de los puntos de fusión y de ebullición de los siguientes alcanos: a) *n*-hexano; b) 2-metilpentano; c) *n*-decano.

Primero conviene hacer una aclaración con respecto a los puntos de fusión, según el alcano sea ramificado o lineal, ya que los puntos de ebullición varían regularmente con el volumen molecular.

Los puntos de fusión, dentro de un grupo de alcanos isómeros, aumentan con la ramificación.

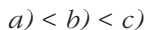
Por tanto, para:



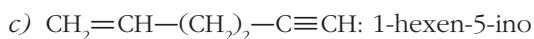
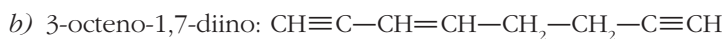
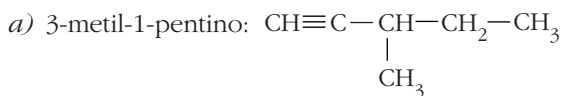
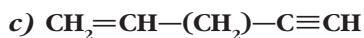
El orden en cuanto a los puntos de ebullición, escrito de manera creciente, sería:



Para los puntos de fusión, es previsible:



9. Formula o nombra, según corresponda:



10. Justifica qué sustancia es previsible que tenga los mayores punto de fusión y de ebullición, el eteno o el 1-buteno.

Eteno: $\text{CH}_2=\text{CH}_2$; 1-buteno: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

Tendrá mayor punto de fusión y de ebullición el 1-buteno, al tener mayor volumen molecular.

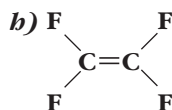
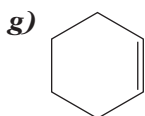
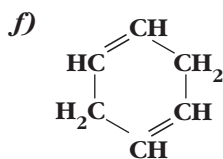
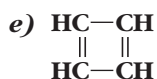
11. Formula o nombra, según corresponda:

a) ciclobuteno

b) 1-metilciclopenteno

c) 1,2-dicloro-1-buteno

d) fluoroclorobromometano



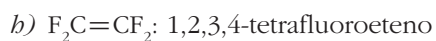
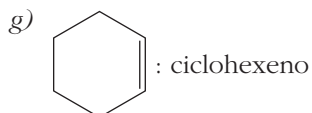
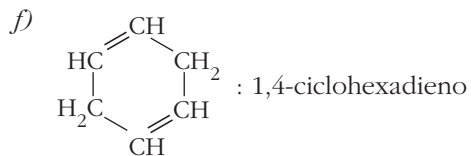
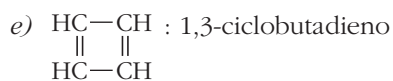
i) $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHCl}-\text{CH}_2$

a) ciclobuteno: $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$, o bien:

b) 1-metilciclopenteno: 

c) 1,2-dicloro-1-buteno: $\text{CHCl}=\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

d) fluoroclorobromometano: CHFClBr o $\begin{array}{c} \text{F} \\ | \\ \text{Cl}-\text{CH} \\ | \\ \text{Br} \end{array}$

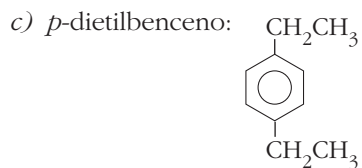
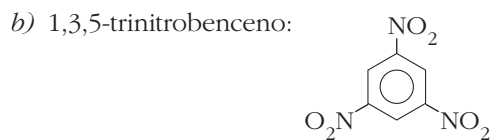
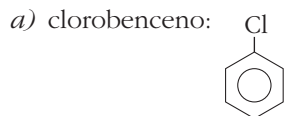
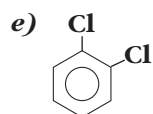
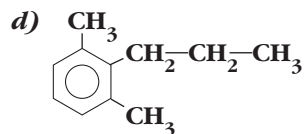


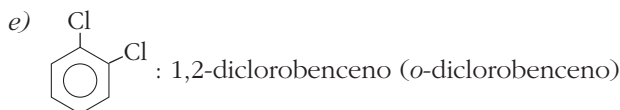
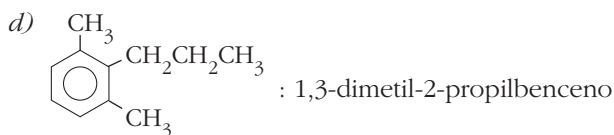
12. Formula o nombra, según corresponda:

a) clorobenceno

b) 1,3,5-trinitrobenceno

c) *p*-dietilbenceno





13. El acetileno y el benceno tienen la misma fórmula empírica; sin embargo, mientras que el primero es muy reactivo, el segundo no lo es. Explícalo.

El benceno es un anillo aromático muy estable por los dobles enlaces conjugados, mientras que el acetileno no presenta esta característica. De aquí la mayor reactividad del acetileno y la “poca” del benceno.

14. Formula o nombra, según corresponda:

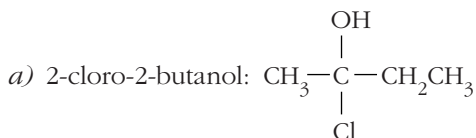
a) 2-cloro-2-butanol

b) 1,2,3-butanotriol

c) metoximetano

d) $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_3$

e) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$



b) 1,2,3-butanotriol: $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$

c) metoximetano: CH_3OCH_3

d) $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_3$: 1,2-propanodiol

e) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$: etoxipropano (etilpropiléter)

15. A la vista de la tabla 8, justifica el elevado punto de ebullición del etilenglicol frente a los demás alcoholes.

La presencia del grupo $-\text{OH}$ en los extremos de la cadena origina mayores fuerzas intermoleculares, por enlace de hidrógeno, lo que justifica el mayor valor del punto de ebullición.

16. Formula o nombra, según corresponda:

a) metiletilcetona

b) 4-metil-hexanal

c) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COCH}_3$

d) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$

- a) metiletilcetona: $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$
- b) 4-metil-hexanal: $\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$
- c) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COCH}_3$: 3,3-dimetilbutanona
- d) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$: metilpropenal

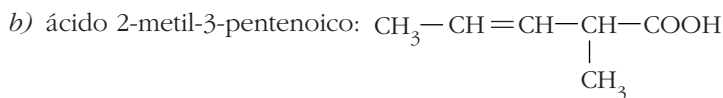
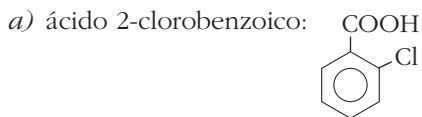
17. Justifica por qué el butanal tiene mayor punto de ebullición que el metanal (formaldehído) y, sin embargo, es menos soluble en agua que él.

El butanal es $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$, y el metanal, HCHO . Al tener mayor volumen molecular, las fuerzas intermoleculares serán más intensas; de aquí su mayor punto de ebullición.

Sin embargo, en el butanal, al ser mayor la cadena hidrocarbonada, la parte hidrófoba de esta impide una mejor (mayor) solubilidad en agua.

18. Formula o nombra, según corresponda:

- a) ácido 2-clorobenzoico
- b) ácido 2-metil-3-pentenoico
- c) propanoato de etilo
- d) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$
- e) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHClCOOH}$
- f) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$



- c) propanoato de etilo: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$
- d) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$: ácido 2,2-dimetil propanoico
- e) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHClCOOH}$: ácido 2-cloro-3-metilbutanoico
- f) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$: propanoato de etilo

19. Dadas las dos sustancias siguientes, acetato de metilo y ácido propanoico, justifica cuál de ellas tendrá el punto de fusión y el de ebullición más elevado. ¿Cuál de las dos será más soluble en agua? ¿Por qué?



El ácido propanoico tiene, además de fuerzas intermoleculares de Van der Waals, enlaces de hidrógeno. Por tanto, presentará mayores puntos de fusión y de ebullición que el acetato de metilo (a pesar de tener la misma masa molecular).

Además, al poder interactuar mejor con las moléculas de agua por dicho enlace, será más soluble.

20. Formula o nombra, según corresponda:

a) *n*-propilamina

b) difenilamina

c) butanamida

d) *p*-dinitrobenceno

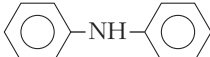
e) propanonitrilo

f) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3\text{NHCH}_3$

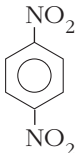
g) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$

b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$

a) *n*-propilamina: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

b) difenilamina: 

c) butanamida: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$

d) *p*-dinitrobenceno: 

e) propanonitrilo: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$

f) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3\text{NHCH}_3$: *N*-metilpropilamina

g) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$: benzamida

b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$: propanonitrilo

21. Ordena, según su mayor basicidad en agua, las siguientes sustancias: amoníaco, metilamina y etanamida. Justifica las respuestas.

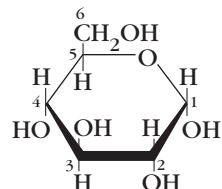
El orden pedido es:



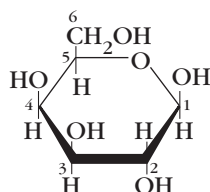
Ya que en ese orden aumenta la localización del par de electrones no enlazantes del átomo de N, responsable de aceptar un H^+ .

22. La galactosa es un isómero de la glucosa. Dibuja su estructura sabiendo que los grupos H y OH de los C1 y C4 están invertidos con respecto a la α -glucosa.

La α -glucosa es:

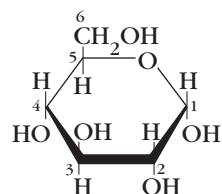


Por tanto, invirtiendo los grupos —OH de los C1 y C4, tendremos la galactosa.

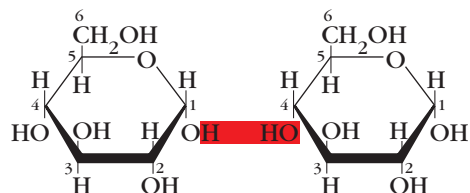


23. La maltosa es un disacárido formado por la unión de dos α -glucosas, formándose el enlace glucosídico entre los C1 y C4. Dibuja la estructura de la maltosa.

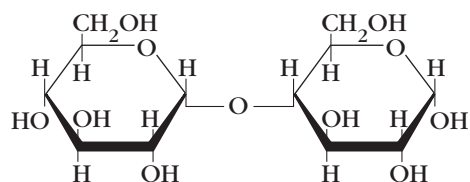
La estructura cíclica de la α -glucosa es:



y al unirse dos α -glucosa entre los C1 y C4, con pérdida de una molécula de agua, tendremos:



que origina la maltosa (forma α):



SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES DE FINAL DE UNIDAD

Características del átomo de carbono

1. Explica brevemente qué es: *a) una serie homóloga; b) un grupo alquilo; c) un hidrocarburo alicíclico; d) un derivado halogenado.*

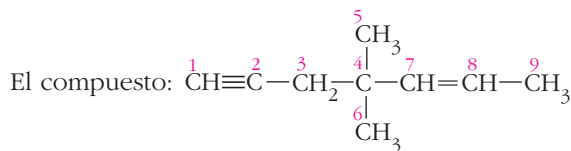
- a) Serie homóloga:* Grupo de compuestos con el mismo grupo funcional donde cada término se diferencia del anterior y del posterior en que posee un grupo $-\text{CH}_2-$ más y menos, respectivamente.
- b) Grupo alquilo:* Es un alcano que ha perdido un átomo de H. Por tanto, dispone de una valencia libre para unirse a otro átomo o grupo de átomos.
- c) Hidrocarburo alicíclico:* Hidrocarburo cíclico pero no aromático. Por ejemplo, el ciclobuteno.
- d) Derivado halogenado:* Compuesto resultado de sustituir un H (o varios) por un halógeno (o varios).

2. Dado el compuesto:



Indica:

- a) Qué hibridación utiliza cada átomo de carbono.*
- b) Cuáles de ellos son primarios, secundarios, terciarios o cuaternarios.*



queda numerado tal y como se indica solo a efectos de identificar los C y responder a los dos apartados propuestos:

a) Presentan:

Hibridación sp^3 : todos los C unidos mediante enlaces sencillos a otros átomos de C. Por tanto, C3, C4, C5, C6, C9.

Hibridación sp^2 : los C unidos a otros átomos de C mediante enlaces dobles. Serán, C7 y C8.

Hibridación sp : los átomos de C con uniones triples, luego C1 y C2.

b) Carbonos primarios: C1, C5, C6 y C9.

Carbonos secundarios: C2, C3, C7 y C8.

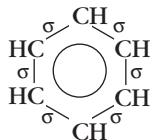
Carbonos terciarios: no hay.

Carbonos cuaternarios: C4.

3. ¿Cuántos enlaces σ carbono-carbono hay en cada una de las siguientes moléculas?

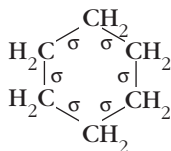
a) benceno; b) ciclohexano; c) dimetilpropano.

a) Benceno:



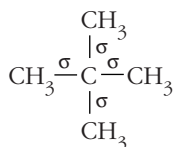
Seis enlaces sigma, σ , C—C, y seis enlaces σ , C—H. En total, doce.

b) Ciclohexano:



Seis enlaces sigma, σ , C—C, y $6 \times 2 = 12$ enlaces σ , C—H. En total, dieciocho.

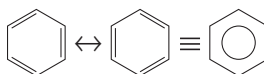
c) Dimetilpropano:



Cuatro enlaces sigma, σ , C—C, y $4 \times 3 = 12$ enlaces σ , C—H. En total, dieciséis.

4. La molécula de benceno y la de ciclohexano contienen un anillo de seis átomos de carbono. Sin embargo, la molécula de benceno es plana, mientras que la de ciclohexano no lo es. Explica a qué es debido este hecho.

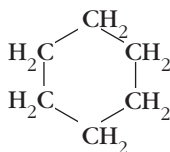
La molécula de benceno, C_6H_6 , suele representarse del siguiente modo:



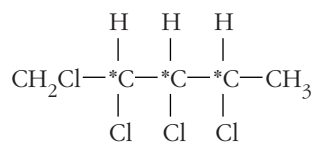
donde cada átomo de C (los seis del anillo) utiliza hibridación sp^2 para unirse (mediante enlaces sigma) a otros dos C y un H.

Esta hibridación tiene geometría plana (triangular), por lo que el benceno también lo será.

En el ciclohexano, C_6H_{12} , la fórmula estructural (desarrollada):



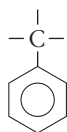
nos indica que ahora cada C utiliza hibridación sp^3 , con disposición tetraédrica (tres dimensiones). Por tanto, el ciclohexano no puede ser plano.



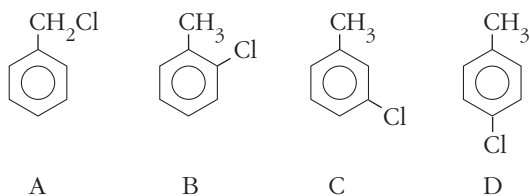
Tres carbonos asimétricos: C2, C3 y C4.

7. Escribe y nombra todos los isómeros estructurales de fórmula molecular $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$, sabiendo que la molécula contiene un anillo bencénico.

La única posibilidad es:



colocando el átomo de Cl en el anillo o fuera de él. Por tanto, tendremos los siguientes isómeros:



Todos ellos responden a la fórmula $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$. Sus nombres son:

A: clorotolueno

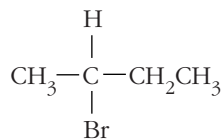
B: 1-cloro-2-metilbenceno

C: 1-cloro-3-metilbenceno

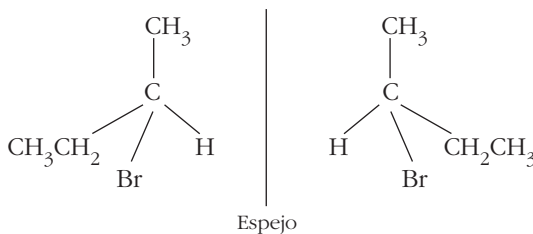
D: 1-cloro-4-metilbenceno

8. Escribe los enantiómeros del 2-bromobutano.

El 2-bromobutano responde a la fórmula: $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_3$, que, desarrollado, muestra un carbono asimétrico; el C2:



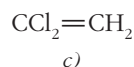
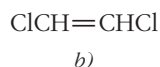
Los dos enantiómeros son:



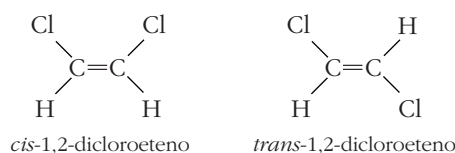
9. ¿Cuáles de los siguientes compuestos presentan isomería *cis-trans*: a) 1,2-dicloroetano; b) 1,2-dicloroeteno; c) 1,1-dicloroeteno?

Es condición necesaria la presencia de un doble enlace. Por tanto, en principio los compuestos b) y c).

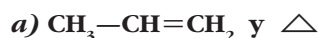
Al desarrollar las fórmulas, nos encontramos:



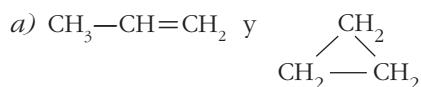
Pero c) no puede presentar isomería *cis-trans* a pesar de tener un doble enlace. Los isómeros de b) serían:



10. Dadas las siguientes parejas de compuestos, indica el tipo de isomería presente en cada uno de ellos.



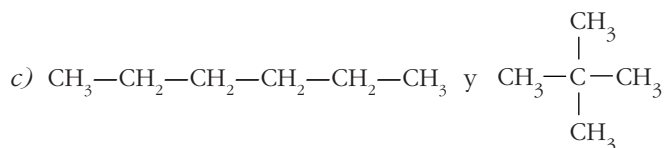
A continuación, nombra todos los compuestos.



Isomería de función.



Isomería de función.



No son isómeros.

Sus nombres, de izquierda a derecha, en cada apartado, son:



Hidrocarburos

11. Formula o nombra, según corresponda, los siguientes compuestos:

a) 4,4-dimetil-2-pentino

b) metilciclobutano

c) *o*-dimetilbenceno

d) $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$

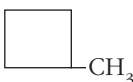
e)  CH_2CH_3

f) 3-metil-1,3-heptadien-5-ino

g) $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$


b) $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

a) 4,4-dimetil-2-pentino: $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$

b) metilciclobutano: 

c) *o*-dimetilbenceno: 

d) $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$: *p*-dimetilbenceno

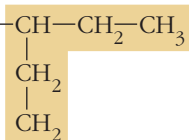
e) : etilciclopropano

f) 3-metil-1,3-heptadien-5-ino: $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$

g) $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$: 3,4-dimetil-1-hexen-5-ino

b) $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$: 1-penten-4-ino

12. Explica el error existente en cada uno de los siguientes compuestos y nómbralos, después, correctamente: a) 2-etilbutano; b) 3-buten-1-ino; c) *cis*-1-buteno; d) 3-metil-2-pentino.

a) 2-etilbutano: 

Nombre correcto: 3-metilpentano.

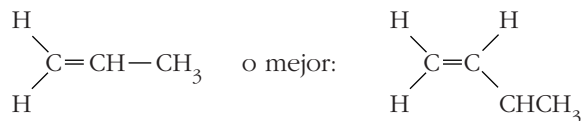
b) 3-buten-1-ino: $\overset{4}{\text{C}}\equiv\text{C}-\overset{3}{\text{C}}=\overset{2}{\text{C}}-\overset{1}{\text{C}}\text{H}_2$

Debe darse preferencia al doble enlace (en igualdad de números localizadores).

Nombre correcto: 1-buten-3-ino.

c) *cis*-1-buteno. El 1-buteno no puede tener isomería *cis-trans*.

Por tanto, su nombre correcto sería 1-buteno.

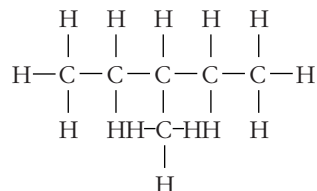


d) 3-metil-2-pentino: El C3 tiene sus cuatro valencias ocupadas, por lo que no puede unirse a ningún otro grupo o átomo. Por tanto, este compuesto no existe.

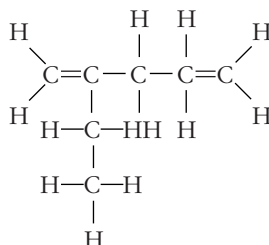
13. Escribe, mediante fórmulas expandidas, los siguientes hidrocarburos:

a) 3-metilpentano; b) 2-etil-1,4-pentadieno; c) 3-hexen-1-ino.

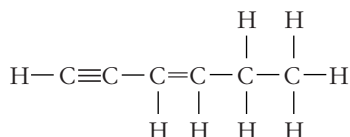
a) 3-metilpentano:



b) 2-etil-1,4-pentadieno:



c) 3-hexen-1-ino:



14. Indica, de menor a mayor, el orden de los puntos de fusión y de ebullición de los siguientes hidrocarburos: a) *n*-butano; b) *n*-pentano; c) dimetilpropano (neopentano).

a) Para los puntos de fusión hay que tener en cuenta que, dentro de un grupo de alcanos isómeros, estos aumentan con el empaquetamiento. Por tanto, el orden pedido será:



b) En cuanto a los puntos de ebullición, estos aumentan con el tamaño molecular. Luego:



15. **¿Cuál es la fórmula molecular de un hidrocarburo saturado tal que al arder 8,6 g se producen 12,6 g de agua? Elige justificadamente el compuesto entre: a) C₆H₁₂; b) C₆H₁₄; c) C₇H₆; d) C₈H₁₈. ¿Qué tipo de hibridación presentan todos estos hidrocarburos?**

El hidrocarburo, al quemarse completamente, da CO₂ + H₂O. Como todo el H del agua (y el C del CO₂) procede del hidrocarburo, será:

$$\frac{18 \text{ g H}_2\text{O (1 mol)}}{2 \text{ g H}} = \frac{12,6}{x} ; x = 1,4 \text{ g H}$$

El resto, hasta 8,6 g, será carbono; es decir: 8,6 – 1,4 = 7,2 g

Dividiendo entre las respectivas masas molares, tendremos el número de moles de átomos de C y H en el hidrocarburo:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{1,4 \text{ g H}}{1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,4 \text{ mol H} \\ \frac{7,2 \text{ g C}}{12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,6 \text{ mol C} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Reduciendo a} \\ \text{números enteros} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} 2,33 \\ 1 \end{array} \right\} \times 6 \left\{ \begin{array}{l} 14 \\ 6 \end{array} \right.$$

Por tanto, el hidrocarburo tiene de fórmula empírica C₆H₁₄, que coincide con b), luego la fórmula molecular será la misma.

En cuanto al tipo de hibridación, tenemos:

- a) C₆H₁₂. Debe tener un doble enlace (alqueno) o ser un cicloalcano. En el primer caso, los dos C que soportan el doble enlace tendrán hibridación sp²; el resto, sp³.

En el caso del cicloalcano, todas las uniones C—C son sencillas, lo que nos permite afirmar que los seis átomos de C utilizan híbridos sp³.

- b) C₆H₁₄. Todos los C utilizan híbridos sp³.

- c) C₇H₆. El compuesto debe presentar un doble enlace y dos enlaces triples. Por tanto, un solo C hibridación sp³, cuatro C hibridación sp y dos C hibridación sp².

- d) C₈H₁₈. Es un alcano. Por tanto, todos los átomos de C utilizan hibridación sp³.

16. **La combustión completa de una muestra de 1 g de un hidrocarburo saturado proporcionó 3,080 g de dióxido de carbono. Sabiendo que su masa molecular tiene un valor comprendido entre 90 u y 100 u y que la molécula presenta un carbono asimétrico, ¿de qué hidrocarburo se trata?**

El hidrocarburo, al quemarse completamente, da CO₂ + H₂O. Todo el C del CO₂ procede del hidrocarburo; por tanto, podremos escribir:

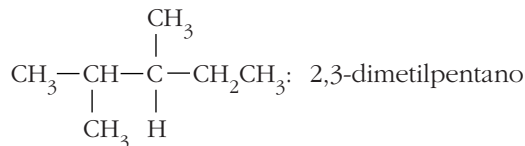
$$\frac{44 \text{ g CO}_2 \text{ (1 mol)}}{12 \text{ g C}} = \frac{3,080}{x} ; x = 0,84 \text{ g C}$$

El resto, hasta 1 gramo, será H: 1 – 0,84 = 0,16 g H. Dividiendo entre las respectivas masas molares (de C y H), tendremos:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{0,84 \text{ g C}}{12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,07 \text{ mol C} \\ \frac{0,16 \text{ g H}}{1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,16 \text{ mol H} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Reduciendo a} \\ \text{números enteros} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ mol C} \\ 2,29 \text{ mol H} \end{array} \right\} \times 7 \left\{ \begin{array}{l} 7 \text{ mol C} \\ 16 \text{ mol H} \end{array} \right.$$

Por tanto, la fórmula empírica será: C_7H_{16} , y su masa, $7 \times 12 + 16 \times 1 = 100$

Como la masa molecular es de ese orden, el compuesto presentará de fórmula molecular C_7H_{16} . Además, ha de tener un C asimétrico, por lo que será:



17. Una muestra de 9 g de un hidrocarburo gaseoso ocupa un volumen de 3,73 L en condiciones normales de p y T . Por otro lado, su análisis elemental indica que contiene un 89% de carbono: a) Determina la fórmula molecular del hidrocarburo. b) Formula y nombra dos isómeros de este compuesto.

a) El hidrocarburo tiene un 89% de C y, por tanto, un 11% de H. Luego:

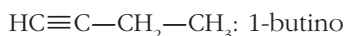
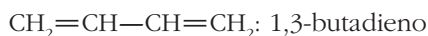
$$\left. \begin{array}{l} \frac{89 \text{ g C}}{12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 7,42 \text{ mol C} \\ \frac{11 \text{ g H}}{1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 11 \text{ mol H} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Reduciendo a} \\ \text{números enteros} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ mol C} \\ 1,5 \text{ mol H} \end{array} \right\} \times 2 \left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ mol C} \\ 3 \text{ mol H} \end{array} \right.$$

La fórmula empírica será: C_2H_3 . Por otro lado:

$$\frac{9 \text{ g}}{3,73 \text{ L}} = \frac{M_m}{22,4} ; M_m = 54 \text{ g/mol}$$

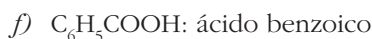
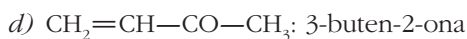
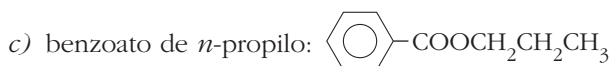
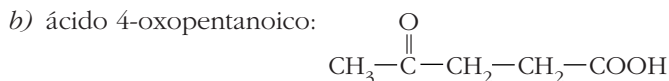
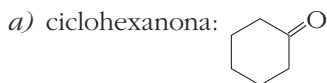
Por tanto, la fórmula molecular es C_4H_6

b) Dos isómeros con esta fórmula son:



Sustancias oxigenadas

18. Formula o nombra, según corresponda, los siguientes compuestos: a) ciclohexanona; b) ácido 4-oxopentanoico; c) benzoato de n -propilo; d) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$; e) $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$; f) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.



19. Escribe los nombres y las fórmulas de dos alcoholes primarios, dos secundarios y dos terciarios.

- Alcoholes primarios:
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$: 1-propanol
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$: etanol
- Alcoholes secundarios:
 - $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$: 2-propanol
 - $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$: 2-butanol
- Alcoholes terciarios:
 - $\text{CH}_3-\text{COH}-\text{CH}_3$: 2-metil-2-propanol
 $\quad\quad\quad |$
 $\quad\quad\quad \text{CH}_3$
 - $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COH}-\text{CH}_3$: 2-metil-2-butanol
 $\quad\quad\quad |$
 $\quad\quad\quad \text{CH}_3$

20. Indica razonadamente cuál de las siguientes sustancias es previsible que sea la más soluble en agua: a) 1,2,3-propanotriol; b) butanoato de etilo; c) ácido 4-metilpentanoico.

- a) $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$
 b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$
 c) $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
 $\quad\quad\quad |$
 $\quad\quad\quad \text{CH}_3$

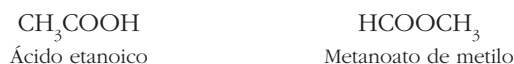
En principio, el 1,2,3-propanotriol, el compuesto *a*). Los otros dos compuestos tienen una parte importante de la cadena con carácter hidrófobo, la parte carbonada, que origina una disminución importante en la solubilidad en agua.

21. De entre los siguientes compuestos: a) CH_4O ; b) CH_2O ; c) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$; d) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$; e) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, indica y nombra cuál (o cuáles) puede ser un alcohol, un éter, un aldehído, una cetona o un ácido. Considera que cada molécula solo contiene un grupo funcional.

- a) CH_4O . Solo puede ser un alcohol; el metanol: CH_3OH
 b) CH_2O . Solo puede ser un aldehído; el metanal: HCOH
 c) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Puede ser un alcohol o un éter:



- d) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Puede ser un ácido o un éster:



- e) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$. Puede ser únicamente la propanona: CH_3COCH_3 .

NOTA: Recuérdese que el compuesto tiene un único grupo funcional; por tanto, solo presenta "el grupo oxigenado", no puede haber ni dobles ni triples enlaces.

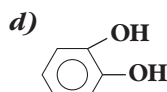
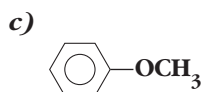
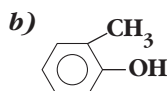
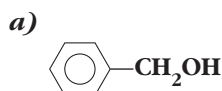
22. El propanol y el metoxietano son isómeros estructurales: a) ¿Qué tipo de isomería presentan? b) Compara sus puntos de ebullición y su solubilidad en agua, justificando las respuestas.

- a) Propanol y metoxietano. Presentan isomería funcional; es decir, distinto grupo funcional. En el primer caso, el grupo alcohol, y en el segundo, el grupo éter.

- b) El propanol presenta fuerzas intermoleculares de Van der Waals, y además, enlace de hidrógeno. Por tanto, tendrá mayores puntos de ebullición.

En cuanto a la solubilidad, al poder formar enlaces de hidrógeno con el agua ambos compuestos y tener la misma masa molecular, presentarán valores de la solubilidad muy parecidos.

23. ¿Cuáles de los siguientes compuestos son fenoles?



El b) y el d).

24. Un compuesto oxigenado contiene 48,65% de C, 8,11% de H y 43,24% de O. Sabiendo que su masa molecular es 74 u:

a) **Determina la fórmula molecular del compuesto.**

b) **Escribe y nombra dos isómeros de él, indicando el tipo de isomería que presentan.**

a) Tomando 100 g de compuesto y dividiendo los datos de porcentajes entre las respectivas masas molares, será:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{48,65 \text{ g C}}{12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4,05 \text{ mol C} \\ \frac{8,11 \text{ g H}}{1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 8,11 \text{ mol H} \\ \frac{43,24 \text{ g O}}{16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,70 \text{ mol O} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 1,5 \text{ mol C} \\ 3 \text{ mol H} \\ 1 \text{ mol O} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 48,65 \\ 8,11 \\ 43,24 \end{array}} \right\} \times 2 \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1,5 \\ 3 \\ 1 \end{array}} \right\} \begin{array}{l} 3 \text{ mol C} \\ 6 \text{ mol H} \\ 2 \text{ mol O} \end{array}$$

Por tanto, la fórmula empírica será: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$. La masa de esta "unidad" es:

$$3 \times 12 + 6 \times 1 + 2 \times 16 = 74$$

que coincide con la masa molecular. El compuesto, tendrá la misma fórmula.

b) Dos isómeros serían:



Serían isómeros funcionales.

25. Explica brevemente a qué es debida la acidez en agua de los ácidos carboxílicos.

A la diferente electronegatividad del O y del H, lo que provoca que el par de electrones del enlace O—H del grupo carboxilo esté muy desplazado hacia el átomo de oxígeno. El H, al quedar con defecto de carga negativa, δ^+ , puede salir sin un electrón ante la presencia de una molécula polar.

26. Completa la siguiente tabla:

Compuesto	Grupo funcional	Soluble en agua (Sí/No)
Metanol	-OH	Sí
Formaldehído	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	Sí
Dimetiléter	-O-	Sí
Ácido heptadecanoico	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	Sí

Sustancias nitrogenadas

27. Formula o nombra, según corresponda, los siguientes compuestos:

a) *N,N*-dietilpropanamida; b) dimetilamina; c) *p*-dinitrobenceno; d) H—CN; e) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$; f) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_3$.

a) *N,N*-dietilpropanamida: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$

b) dimetilamina: $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$

c) *p*-dinitrobenceno: 

d) H—CN: metanonitrilo o cianuro de hidrógeno

e) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$: dietilmetilamina

f) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_3$: *N*-metilbenzamida

28. Escribe y nombra las fórmulas de una amina primaria, de una secundaria y de una terciaria. Repite el ejercicio para las amidas.

Aminas $\left\{ \begin{array}{l} \text{Primaria: } \text{CH}_3\text{NH}_2: \text{ metilamina} \\ \text{Secundaria: } (\text{CH}_3)_2\text{NH}: \text{ dimetilamina} \\ \text{Terciaria: } (\text{CH}_3)_3\text{N}: \text{ trimetilamina} \end{array} \right.$

Amidas $\left\{ \begin{array}{l} \text{Primaria: } \text{CH}_3\text{CONH}_2: \text{ etanamida} \\ \text{Secundaria: } \text{CH}_3\text{CONHCH}_3: \text{ N-metilpropanamida} \\ \text{Terciaria: } \text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2: \text{ N,N-dimetilpropanamida} \end{array} \right.$

29. ¿Por qué una amina terciaria no puede formar enlaces de hidrógeno con la molécula de agua?

Porque el átomo de N no tiene ningún hidrógeno unido a él.

30. Explica brevemente por qué:

- a) Las aminas se comportan como bases débiles frente al agua.**
- b) Las aminas terciarias tienen puntos de ebullición inferiores a las aminas primarias del mismo peso molecular.**
- c) Las amidas son menos básicas que las aminas.**

a) Por ser derivadas del amoníaco, que manifiesta carácter básico.

NOTA: no se puede dar una explicación más completa, al no tratarse la teoría de Lewis sobre ácidos y bases.

b) Porque al no tener el nitrógeno ningún átomo de hidrógeno unido a él, no puede unirse a otras moléculas de la amina por enlace de hidrógeno.

c) Por tener el par de electrones del átomo de N más deslocalizado y, por tanto, menos "disponible" para unirse, "aceptar", al protón.

31. Formula y nombra todas las aminas posibles que tengan un radical alquílico saturado de cuatro átomos de carbono. Indica razonadamente los distintos tipos de isomería que se pueden dar en los compuestos escritos.

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$: *n*-butilamina

$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CHCH}_2\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$: *isobutilamina*

$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CHNH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$: *secbutilamina*

Solo se puede dar la isomería de cadena.

32. Escribe y nombra dos amidas derivadas del ácido 3-metilbutanoico.

Ácido 3-metilbutanoico: $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Dos amidas derivadas de este ácido serían:

$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CONH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$: 3-metilbutanamida

$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CONHCH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$: *N*-metil-3-metilbutanamida

33. La fórmula molecular de una sustancia nitrogenada es $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$. Determina su composición centesimal. Escribe y nombra dos compuestos isómeros con esta fórmula.

La masa molecular de esta sustancia es: $5 \times 12 + 13 \times 1 + 1 \times 14 = 87 \text{ u}$

A la que contribuyen:

$$\text{C: } \frac{5 \times 12}{87} \times 100 = 68,97\%$$

$$\text{H: } \frac{13 \times 1}{87} \times 100 = 14,94\%$$

$$\text{N: } \frac{1 \times 14}{87} \times 100 = 16,09\%$$

Al no tener O, el compuesto nitrogenado solo puede ser una amina o un nitrilo. Pero la fórmula molecular descarta los nitrilos, ya que con un triple enlace carbono-nitrógeno no se puede "alcanzar" ese número de hidrógenos tan elevado. Dos compuestos isómeros serían:



Comunes a toda la unidad

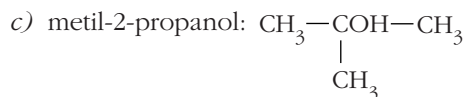
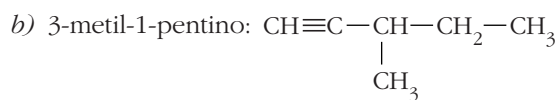
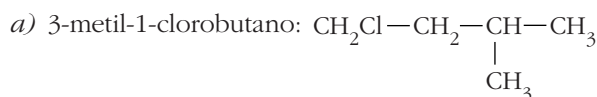
34. Escribe las fórmulas semidesarrolladas de los siguientes compuestos:

a) 3-metil-1-clorobutano

b) 3-metil-1-pentino

c) metil-2-propanol

d) 2,4-pentanodiona



35. Ordena de menor a mayor solubilidad en agua los siguientes compuestos:

a) 1-pentanol; b) 1,2-etanodiol; c) trimetilamina.

a) El 1-pentanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, tiene una cadena carbonada, con carácter hidrófobo, relevante. Es de esperar, por tanto, baja solubilidad en agua.

b) El 1,2-etanodiol, $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$, tiene en los dos eslabones de la cadena un grupo altamente polar, por lo que es previsible una elevada solubilidad en agua (incluso que sea miscible con ella en todas las proporciones).

- c) Por último, la trimetilamina, $(\text{CH}_3)_3\ddot{\text{N}}$, puede formar enlaces de hidrógeno con el agua debido al par de electrones no enlazantes del átomo de N. Pero, por otro lado, tiene cadena carbonada, con carácter hidrófobo.

Según las reflexiones hechas a cada sustancia, el orden (previsible) pedido es:

$$a) < c) < b)$$

36. Predice razonadamente el estado de agregación de las siguientes sustancias en condiciones normales: a) dimetilbutano; b) ácido propanodioico; c) propanol; d) dimetiléter; e) acetamida.

- a) *Dimetilbutano*: Fuerzas de Van der Waals de dispersión y poco volumen molecular. Será un gas.
- b) *Ácido propanodioico*: Fuerzas intermoleculares de Van der Waals y enlace de hidrógeno. Será un líquido.
- c) *Propanol*: Fuerzas intermoleculares de Van der Waals y enlace de hidrógeno. Será un líquido.
- d) *Dimetiléter*: Fuerzas intermoleculares de Van der Waals y poco volumen de moléculas. Será un gas.
- e) *Acetamida*: Fuerzas intermoleculares de Van der Waals dipolo-dipolo muy intensas y enlaces de hidrógeno. Es previsible que sea un sólido.

12

REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS DE CARBONO

SOLUCIONES A LAS CUESTIONES DE INICIACIÓN

1. **¿A qué puede ser debido el desplazamiento del par (o de los pares) electrónico del enlace covalente entre dos átomos?**

A la distinta electronegatividad de los dos átomos que soportan el par de electrones del enlace covalente.

2. **Se analizan dos muestras líquidas y se averigua que ambas dan la reacción de un alcohol y responden a la fórmula C_3H_8O . Entonces puede afirmarse que son/no son la misma sustancia. Razona la elección.**

No (en principio). Con dicha fórmula molecular son posibles dos alcoholes isómeros: $CH_2OHCH_2CH_3$ (1-propanol) y $CH_3CHOHCH_3$ (2-propanol). Ahora bien, dependiendo del tipo de reacción, sí podemos distinguirlos; por ejemplo, analizando el producto final ante una oxidación.

3. **Razona la veracidad o la falsedad de la siguiente afirmación: “Puesto que una reacción química implica la ruptura de los enlaces en los reactivos y, en el caso de los compuestos de carbono, dichas uniones son de tipo covalente, muy intensas, su reactividad será baja”.**

Falsa (en principio). Solo sería relativamente válida para los alcanos. En el resto de los compuestos, la presencia de diversos grupos funcionales origina una variada reactividad, en algunos casos, muy acentuada.

4. **Ordena de mayor a menor los siguientes tipos de compuestos en función de su grado de oxidación: alcohol, hidrocarburo, aldehído y ácido carboxílico.**

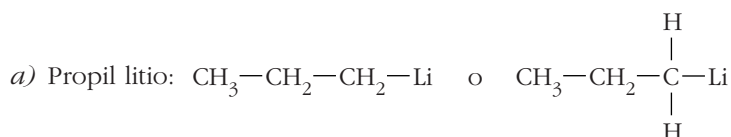
Ácido carboxílico > aldehído > alcohol > hidrocarburo.

REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS DE CARBONO

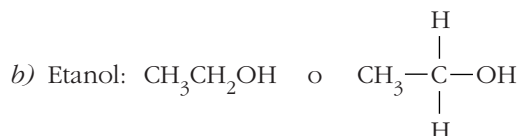
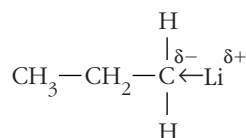
SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES PROPUESTAS EN EL INTERIOR DE LA UNIDAD

1. Explica el efecto inductivo de los siguientes compuestos:

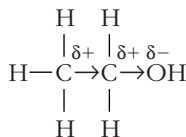
a) propil litio; b) etanol.



El litio, al ser un elemento menos electronegativo que el C, ejerce un efecto inductivo positivo, +I. Es decir, presenta una tendencia a cederle los electrones del enlace covalente al átomo de C. Podemos representar este efecto como:



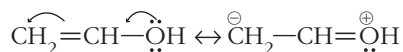
Ahora, el oxígeno es más electronegativo que el carbono, por lo que ejercerá un efecto inductivo negativo, -I. Es decir, “atraerá” al par de electrones del enlace, quedando:



NOTA: Conviene recordar que el efecto inductivo se debilita a lo largo de la cadena carbonada.

2. ¿Por qué decimos que el grupo hidroxilo tiene efecto mesómero positivo? Pon un ejemplo de un compuesto y escribe los desplazamientos.

Porque el oxígeno del grupo —OH tiene dos pares de electrones no enlazantes que pueden desplazarse hacia el átomo de C contiguo, el cual soporta un doble enlace. Esquemáticamente sería:



3. ¿Cuál o cuáles de las siguientes moléculas o iones tienen carácter electrófilo y cuál o cuáles nucleófilo: a) NO₂⁺; b) OH⁻; c) CH≡CH?

Carácter electrófilo: Especies con afinidad por electrones, debido a que en su estructura existe una zona con cierto defecto de carga negativa.

Carácter nucleófilo: Especies con tendencia a ceder cierta carga negativa, ya que alguna parte de su estructura presenta electrones π deslocalizados o carga negativa neta.

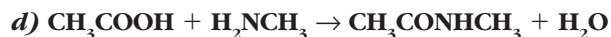
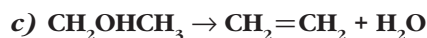
Entonces:

a) NO₂⁺: especie con carácter electrófilo (carga positiva neta).

b) OH⁻: especie con carácter nucleófilo (carga negativa neta).

c) HC≡CH: especie con carácter nucleófilo (enlaces π en la molécula).

4. Clasifica las siguientes reacciones como de adición, de sustitución, de eliminación o de condensación:



Propón un mecanismo de reacción en alguno de los ejemplos propuestos que respondan a una reacción de sustitución.

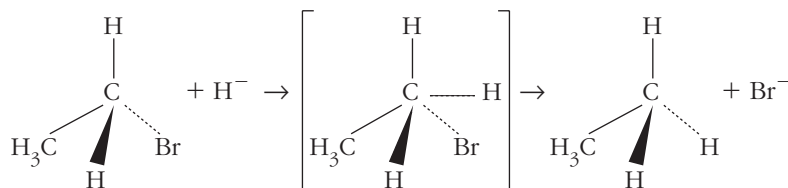
a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{H}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{Br}^-$: reacción de sustitución.

b) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_2\text{BrCH}_3$: reacción de adición (al doble enlace).

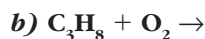
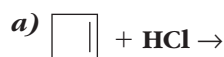
c) $\text{CH}_2\text{OHCH}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$: reacción de eliminación (se elimina una molécula pequeña; en este caso el agua).

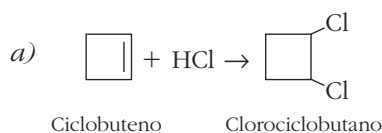
d) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{NCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CONHCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$: reacción de condensación.

La única reacción de sustitución es la primera. En este caso es más favorable el mecanismo SN₂ (en una sola etapa) debido a que no existe ramificación en el C que experimenta el ataque del reactivo. Es decir:

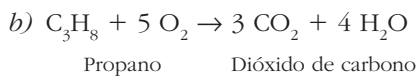


5. Completa las siguientes reacciones, nombrando todos los productos que intervienen en cada una de ellas e indicando a qué tipo pertenecen:

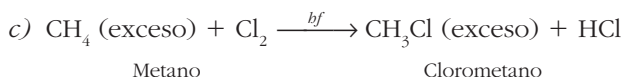




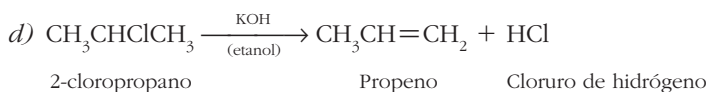
Es una reacción de adición al doble enlace.



Suponiendo que hay oxígeno suficiente, sería una reacción de oxidación; en concreto, una combustión completa.



Cuando la concentración de alcano es bastante mayor que la del halógeno (como en este caso), se obtiene mayoritariamente el derivado monohalogenado. El mecanismo es sustitución radicalica.



En medio alcohólico, es decir, la base disuelta en un alcohol, tiene lugar preferentemente la reacción de eliminación.

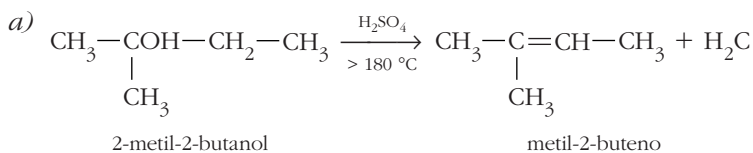
6. Completa las siguientes reacciones, formulando o nombrando, según corresponda, todos los productos que intervienen en cada una de ellas:

a) 2-metil-2-butanol calentado a más de 180 °C en medio ácido sulfúrico concentrado

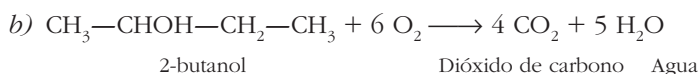
b) combustión del 2-butanol

c) oxidación del 1-butanol

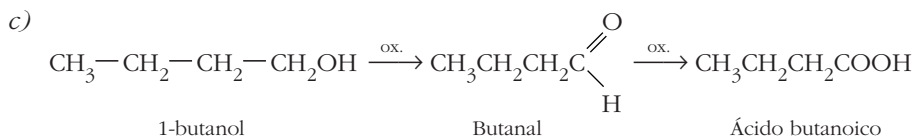
d) oxidación del 2-butanol



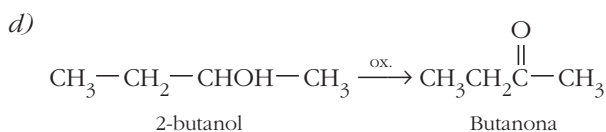
En medio ácido concentrado y a temperatura del orden o mayores que 180 °C, se produce la deshidratación intramolecular.



La combustión completa origina siempre CO₂ y H₂O.



La oxidación de un alcohol primario conduce, en primer lugar, a un aldehído que es fácilmente oxidable al ácido correspondiente.

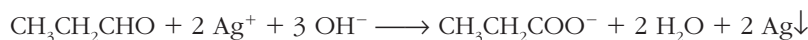


La oxidación del 2-butanol (salvo que sea muy enérgica) conduce a la cetona correspondiente.

7. ¿Qué tipo de reacciones permiten distinguir una cetona de un aldehído? Utiliza un ejemplo para explicar la respuesta.

Principalmente las reacciones de oxidación-reducción. Así, tenemos que los aldehídos se oxidan fácilmente a ácidos carboxílicos, aspecto que no presentan las cetonas. Por tanto, se comportan como reductores suaves en dos ensayos: el de Tollens, formación de plata metálica, y el de Fehling, dando un precipitado rojo de Cu_2O .

Ejemplo:



8. Escribe las siguientes reacciones, formulando o nombrando, según corresponda, todos los productos que intervienen en cada una de las reacciones:

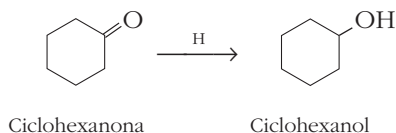
a) reducción de la ciclohexanona;

b) oxidación del metanal;

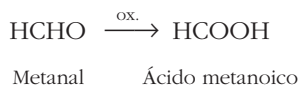
c) propanal + cianuro de hidrógeno;

d) metanal + etanol.

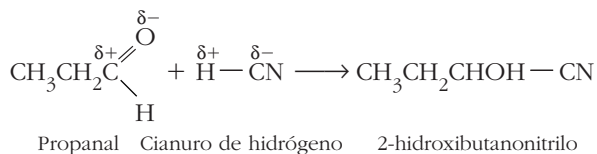
a) Reducción de la ciclohexanona \longrightarrow



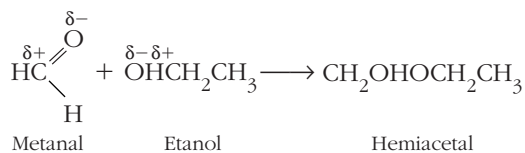
b) Oxidación del metanal \longrightarrow



c) Propanal + cianuro de hidrógeno \longrightarrow



d) Metanal + etanol \longrightarrow



9. Escribe una secuencia de reacciones que permita obtener: a) acetato de etilo; y b) acetamida, utilizando como únicos reactivos etileno y amoníaco.

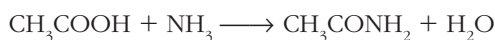
a) Obtener acetato de etilo utilizando etileno y amoníaco:



Para obtener el CH_3COOCH y el $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.



b) Acetamida, CH_3CONH_2 :



El ácido acético se obtendría a partir del etileno tal y como hemos indicado en el apartado a).

10. Escribe las reacciones químicas que llevan a la obtención de:

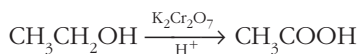
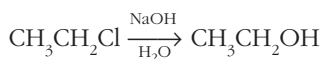
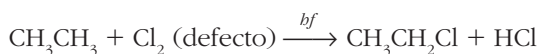
a) ácido etanoico a partir de etano;

b) butanona a partir de 2-buteno;

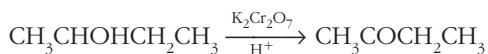
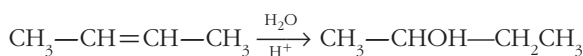
c) n-hexano a partir de propano;

d) propanamida a partir de 1-bromopropano.

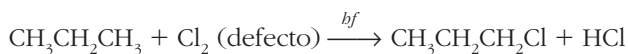
a) Ácido etanoico a partir de etano:



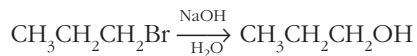
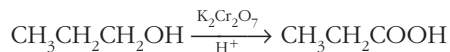
b) Butanona, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$, a partir de 2-buteno, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$:



c) n-hexano, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ a partir de propano, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$. Síntesis de Wurtz:



d) Propanamida, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$, a partir de 1-bromopropano:



11. Un compuesto oxigenado presenta la siguiente composición centesimal: 62,08% de C, 10,34% de H y 27,58% de O. Determina el compuesto de que se trata sabiendo que:

a) Su masa molecular está comprendida entre 50 y 60.

b) La reducción del compuesto da lugar a un alcohol, que, al oxidarse, da un ácido de igual número de átomos de carbono.

Las proporciones que nos da el enunciado son: 62,07% de C, 10,34% de H y 27,58% de O.

$$\left. \begin{array}{l} \frac{62,07 \text{ g}}{12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5,173 \text{ mol C} \\ \frac{10,34 \text{ g}}{1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 10,34 \text{ mol H} \\ \frac{27,58 \text{ g}}{16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,724 \text{ mol O} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 3 \text{ mol C} \\ 6 \text{ mol H} \\ 1 \text{ mol O} \end{array}$$

Entonces, la fórmula empírica es $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$. Su masa es:

$$3 \times 12 + 6 \times 1 + 1 \times 16 = 58 \text{ u}$$

Como la masa molecular está comprendida entre 50 y 60, su fórmula molecular coincidirá con la empírica. Como este compuesto se oxida a un ácido y se reduce a un alcohol, será un aldehído; en concreto el propanal: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$).

12

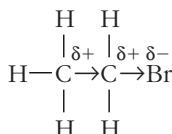
REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS DE CARBONO

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES DE FINAL DE UNIDAD

Desplazamientos electrónicos

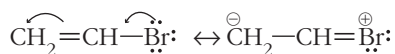
1. Explica, mediante algún ejemplo, qué significa que el Br ejerza efecto inductivo, $-I$, y efecto mesómero, $+M$.

El bromo, al ser un átomo más electronegativo que el carbono, provoca un desplazamiento del par electrónico del enlace hacia él (efecto $-I$) quedando el C con un defecto de carga negativa. Por ejemplo, en el bromoetano sería:



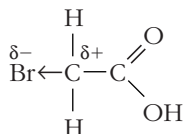
Es decir, el carbono 1, a su vez, transmite el efecto al átomo de carbono contiguo.

Por otro lado, al tener pares de electrones no enlazantes, puede “cederlos” a un átomo de carbono contiguo con una insaturación (efecto $+M$). Ejemplo:

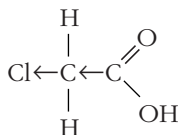


2. Explica brevemente el efecto inductivo y su transmisión a lo largo de la cadena carbonada en el ácido bromoacético.

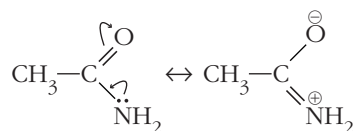
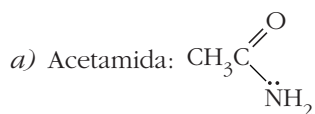
El ácido bromoacético, $\text{CH}_2\text{Br}-\text{COOH}$, presenta un enlace $\text{C}-\text{Br}$ con cierta polarización (electronegatividad de $\text{C} = 2,5$; electronegatividad de $\text{Br} = 2,8$), aunque menos que si fuese $\text{C}-\text{Cl}$. Por tanto, el par de electrones del enlace covalente $\text{C}-\text{Br}$ estaría ligerísimamente desplazado hacia el Br, siendo inapreciable el efecto que produciría en el átomo de carbono contiguo. Es decir:



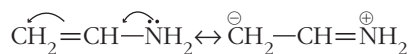
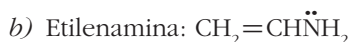
mientras que en el ácido cloroacético, el efecto sería mucho mayor:



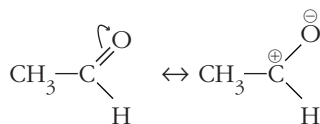
3. Escribe las estructuras resonantes (y explica el efecto mesómero) de: a) acetamida; b) etilamina; c) propenal; d) bromoeteno.



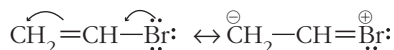
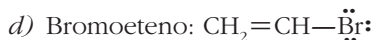
El grupo amino tiene efecto mesómero +M.



Efecto mesómero +M del grupo amino.



Efecto mesómero -M del grupo carbonilo.

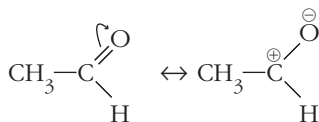


Efecto mesómero +M del bromo.

4. Explica los desplazamientos electrónicos que tienen lugar en las siguientes moléculas o iones. Indica si es por efecto inductivo o por efecto mesómero: a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$; b) CH_3COOH ; c) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$; d) CH_3COCH_3 .

a) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$. Efecto inductivo -I del bromo (poco apreciable), al ser más electronegativo que el C.

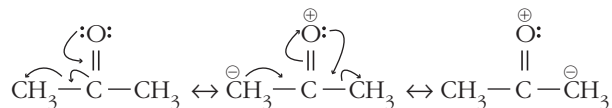
b) CH_3COOH . Efecto mesómero -M del grupo carboxilo:



c) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$. Efecto mesómero +M del N (par no enlazante):



d) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{O}$. Efecto mesómero +M del O:

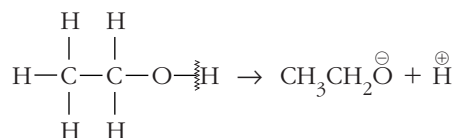


Mecanismos y tipos de reacciones

5. Indica la ruptura heterolítica más probable que se produciría en las siguientes moléculas: a) etanol; b) ácido etanoico; c) 2-cloropropano.

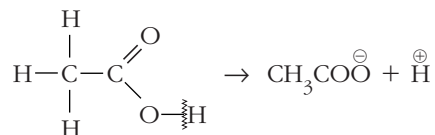
Ruptura heterolítica más probable en:

a) Etanol: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$



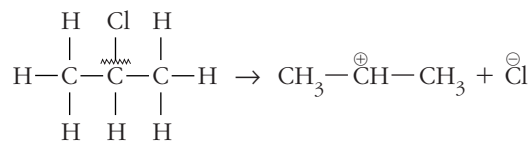
debido a la gran diferencia de electronegatividad entre O y H.

b) Ácido etanoico: CH_3COOH



(igual que en el apartado anterior).

c) 2-cloropropano:



debido a la mayor electronegatividad del átomo de cloro.

6. Explica brevemente las diferencias entre un reactivo electrófilo y uno nucleófilo.

Indica cuál o cuáles de las siguientes moléculas o iones tienen carácter electrófilo, y cuál o cuáles nucleófilo: H_2O , Cl^- , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, BF_3 , NO_2^+ , NH_3 , Br^- .

Un reactivo electrófilo es aquella especie con afinidad por zonas de otra molécula de alta densidad electrónica: enlaces π , o cargas negativas netas.

Un reactivo nucleófilo es aquella especie con afinidad por zonas de otra molécula con defectos de carga negativa, o cargas positivas netas.

- **Nucleófilos:**

$\text{H}_2\ddot{\text{O}}$. Los dos pares de electrones no enlazantes del átomo de O hacen del agua una especie nucleófila.

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$. La nube π del doble enlace hacen del etileno una especie nucleófila.

$\ddot{\text{N}}\text{H}_3$. El par de electrones no enlazante del átomo de N es responsable del carácter nucleófilo del NH_3 .

Br^- . La carga negativa neta del ion bromuro hace de esta especie un reactivo nucleófilo.

- **Electrófilos:**

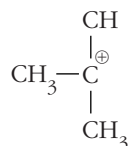
NO_2^+ . Debido a su carga positiva neta.

BF_3 . Debido al orbital vacío $2p$ del B, que puede albergar carga negativa. El F, por su elevado valor de la electronegatividad, tiene poca tendencia a ceder sus pares de electrones no enlazantes.

7. ¿Cuál de los siguientes intermedios de reacción (carbocationes) presenta mayor estabilidad? Propón una reacción en la que intervenga cada uno:



La estabilidad de un carbocatión se ve favorecida por el hecho de poder deslocalizar la carga. Por eso, el carbocatión $\text{C}(\text{CH}_3)_3^{\oplus}$:



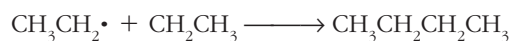
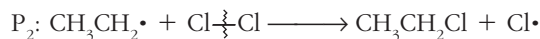
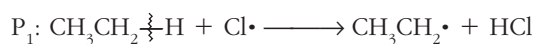
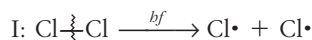
es el más estable al poder deslocalizar la carga a tres átomos de carbono.

8. Propón un mecanismo de sustitución radicalica en la reacción de obtención del cloroetano a partir de cloro y de etano.

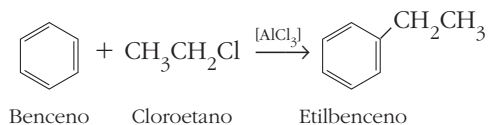
La reacción de obtención es:



El mecanismo transcurre vía radicales libres en tres fases: iniciación (I), propagación (P) y finalización (F). Tendríamos:



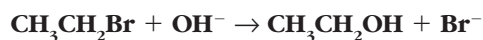
9. Describe la reacción de formación del etilbenceno a partir de benceno y de cloroetano.



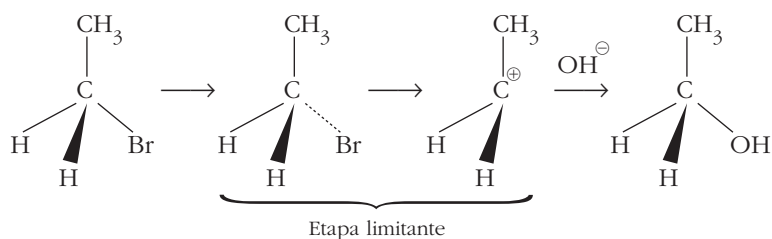
El mecanismo es a través de una sustitución electrofílica del anillo bencénico.

El electrófilo es el carbocatión CH_3CH_2^+ que se forma por ruptura heterolítica del cloroetano: $\text{CH}_3\text{CH}_2^+ + \text{Cl}^-$. Al producirse la alquilación del anillo, se obtiene el derivado bencénico alquilado, en este caso el etilbenceno.

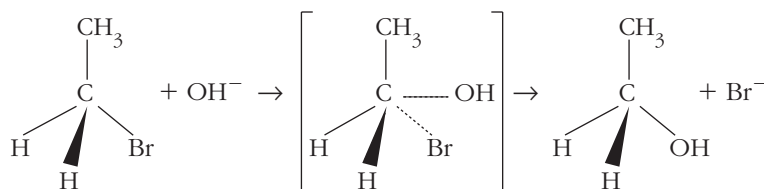
10. Describe los mecanismos de sustitución nucleófila SN_1 y SN_2 para la reacción:



Mecanismo SN_1 :



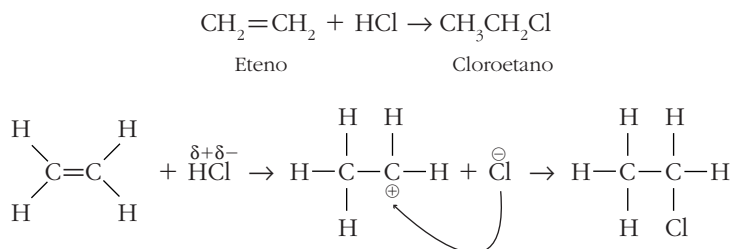
Mecanismo SN_2 :



11. ¿Qué ataque experimentará con más facilidad un alqueno, el de un reactivo nucleófilo o el de un reactivo electrófilo? Justifica la respuesta utilizando un ejemplo.

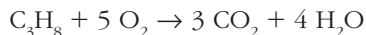
Un alqueno se caracteriza por la presencia de un doble enlace; es decir, por tener una nube electrónica pi, π , susceptible de ser atacada por un reactivo electrófilo.

Ejemplo:



15. Calcula la masa total de productos que se obtiene en la combustión completa de $6,15 \cdot 10^{17}$ moléculas de propano.

La combustión completa del propano es:



que nos indica que cada mol de propano que ha reaccionado, proporciona 3 moles de CO_2 y 4 de H_2O . Teniendo en cuenta las masas molares de CO_2 y H_2O , 44 g/mol y 18 g/mol, respectivamente, dichas cantidades, expresadas en gramos, son:

$$3 \text{ mol CO}_2 \times 44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 132 \text{ g CO}_2$$

$$4 \text{ mol H}_2\text{O} \times 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 72 \text{ g H}_2\text{O}$$

Por tanto, será:

$$\frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas C}_3\text{H}_8}{132 \text{ g CO}_2} = \frac{6,15 \cdot 10^{17}}{x} ; x = 1,35 \cdot 10^{-4} \text{ g CO}_2$$

$$\frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas C}_3\text{H}_8}{72 \text{ g H}_2\text{O}} = \frac{6,15 \cdot 10^{17}}{y} ; y = 7,35 \cdot 10^{-5} \text{ g H}_2\text{O}$$

La masa total de productos será: $1,35 \cdot 10^{-4} + 7,35 \cdot 10^{-5} = 2,09 \cdot 10^{-4} \text{ g}$

NOTA. El problema se puede resolver de varias formas. Otra diferente sería ver la masa de O_2 necesaria para la combustión completa del C_3H_8 y aplicar la ley de conservación de la masa:

$$m(\text{reactivos}) = m(\text{productos})$$

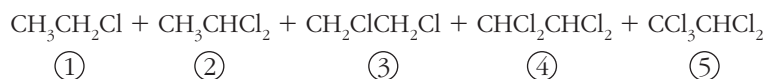
$$\frac{6,15 \cdot 10^{17} \text{ moléc.}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléc./mol}} \times 44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 5 \left(\frac{6,15 \cdot 10^{17} \text{ moléc.}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléc./mol}} \right) \times 32 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \approx 2,09 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

16. En la cloración del etano se pueden obtener varios productos diferentes. Justifica a qué es debido este hecho, indicando las condiciones de reacción. Formula y nombra cinco de los posibles productos de reacción.

La halogenación de un alcano es una reacción de sustitución de un hidrógeno (o varios) por un átomo de cloro (o varios). Si las condiciones de reacción conllevan un exceso de halógeno, se obtienen derivados polihalogenados; es decir, se sustituyen varios (o todos) átomos de H por cloros. Sería:



Y ahora, los Cl pueden ir en el mismo C (hasta tres) o en C diferentes. Es decir:



①: Cloroetano.

②: 1,1-dicloroetano.

- ③: 1,2-dicloroetano.
 ④: 1,1,2,2-tetracloroetano.
 ⑤: 1,1,1,2,2-pentacloroetano.

17. Justifica por qué la hidrogenación de un alqueno no requiere altas temperaturas, y, sin embargo, la del benceno sí.

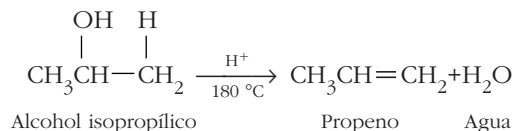
Porque el benceno, debido a su estructura con dobles enlaces conjugados, es una sustancia muy estable. Este hecho, que no ocurre en un alqueno, implica un aporte extra de energía.

Reacciones de compuestos oxigenados

18. Escribe la reacción, así como las condiciones del medio, de la deshidratación del alcohol isopropílico. Calcula el volumen del hidrocarburo obtenido, medido a 15 °C y 725 mmHg, al deshidratarse 50 g de dicho alcohol.

Alcohol isopropílico: $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$. Puesto que se obtiene un hidrocarburo, la deshidratación es intramolecular.

Para ello, la temperatura ha de ser del orden de 180 °C, y que la reacción transcurra en medio ácido (catálisis ácida):



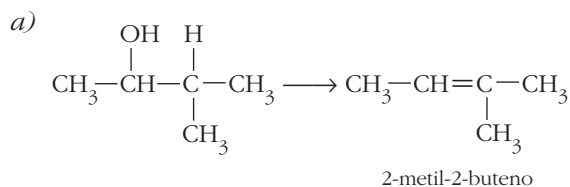
Como la masa molar del alcohol isopropílico es 60 g/mol, los 50 g de alcohol equivalen a: $50 \text{ g} / 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,83 \text{ mol}$, que originarán la misma cantidad de propeno. Suponiendo un comportamiento ideal:

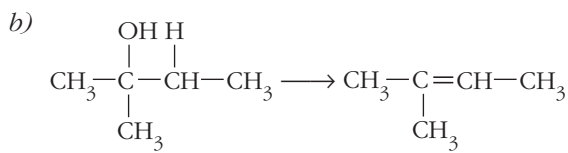
$$\frac{725}{760} \text{ atm} \times VL = 0,83 \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 15) \text{ K}$$

de donde: $V = 20,5 \text{ L}$

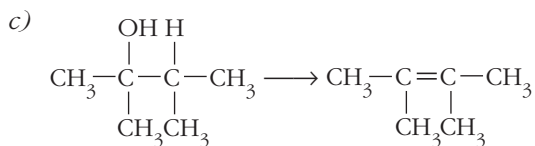
19. Indica los alquenos que resultan de la deshidratación intramolecular de: a) 3-metil-2-butanol; b) 2-metil-2-butanol; c) 2,3-dimetil-2-butanol.

La deshidratación intramolecular se lleva a cabo en medio ácido y temperaturas del orden de 180 °C. En estas condiciones, se obtiene un alqueno. En los tres casos, la reacción de eliminación transcurre siguiendo la regla de Saytzev.





2-metil-2-buteno

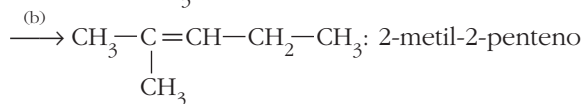
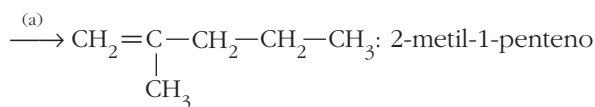
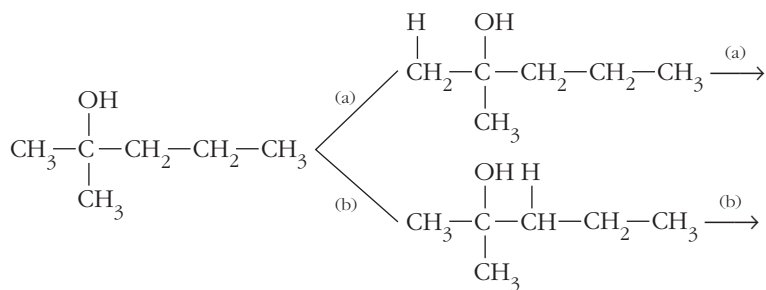


2,3-dimetil-2-buteno

20. Al reaccionar el 2-metil-2-pentanol con H_2SO_4 , en caliente, se obtiene una mezcla de dos compuestos. Escribe la reacción correspondiente y justifica por qué uno de los productos se obtiene mayoritariamente.

Las condiciones de reacción conducen a una eliminación intramolecular, originándose un alqueno.

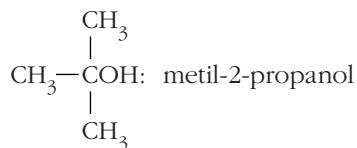
Tendríamos dos posibilidades:



Pero el compuesto (b) se obtiene mayoritariamente, ya que es un alqueno más sustituido y, por tanto, más estable.

21. Un alcohol, de fórmula molecular $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, no puede oxidarse. ¿Cuál es su estructura?

No pueden oxidarse los alcoholes terciarios. Por tanto, la única estructura posible es:

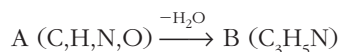


22. Cuando un alcohol de fórmula molecular C_3H_8O reacciona con dicromato de potasio en medio ácido, y posteriormente, con nitrato de plata en medio amoniacal, se observa la aparición de un espejo de plata sobre las paredes del recipiente de cristal. ¿De qué alcohol se trata?

La reacción de formación del espejo de plata es característica de los aldehídos. Por tanto, el alcohol es primario, es decir, se trata del 1-propanol: $CH_3CH_2CH_2OH$.

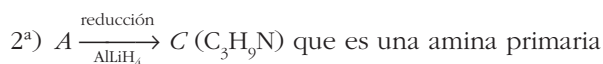
Reacciones de compuestos nitrogenados

23. Cuando un compuesto *A*, que contiene C, H, N y O, se deshidrata, da *B*, compuesto que presenta un triple enlace carbono-nitrógeno y que tiene la fórmula molecular C_3H_5N . Escribe la fórmula estructural y los nombres de *A* y de *B*.



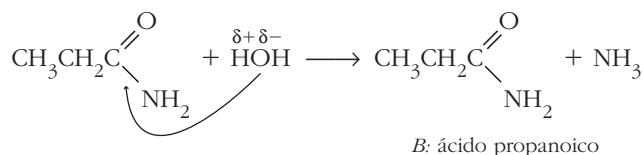
El triple enlace $C\equiv N$ es característico de los nitrilos. Por tanto, *B*: $CH_3CH_2C\equiv N$, es decir, el propanonitrilo. Luego, *A* será una amida; en este caso la propanamida: $CH_3CH_2CONH_2$

24. Un compuesto nitrogenado *A* reacciona con el agua para dar *B*, sustancia que decolora una disolución de fenoltaleína. Por otro lado, cuando *A* se reduce con $AlLiH_4$ da una amina primaria *C*, de fórmula molecular C_3H_9N . Por último, *B* reacciona con *C* para dar *N*-propilpropanamida. Interpreta todas las reacciones y escribe la estructura de los compuestos *A*, *B* y *C*.

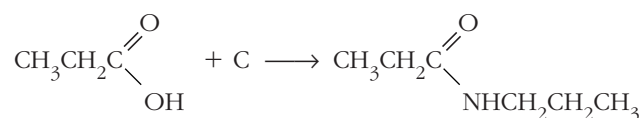


De las dos primeras reacciones deducimos que *A* (puede ser) es una amida. Si *C* es una amina primaria, *A* tiene que ser $CH_3CH_2CONH_2$.

Entonces:



Y ahora, al ser:



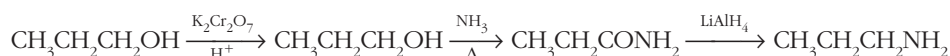
C tiene que ser la propilamina, $CH_3CH_2CH_2NH_2$

25. Escribe las ecuaciones químicas que llevan a la formación de: *a)* etanonitrilo y *b)* propanamina, si se dispone de los siguientes reactivos: amoníaco, etanol, 1-propanol, ácido sulfúrico, dicromato de potasio e hidruro de litio y aluminio.

a) Etanonitrilo: $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{N}$. Partiríamos del etanol y seguiríamos esta secuencia de reacciones:

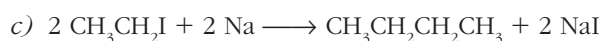
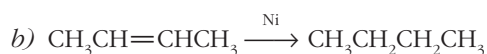
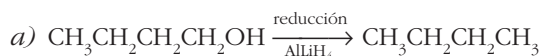


b) Propanamina: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. El esquema de reacciones sería:



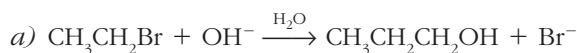
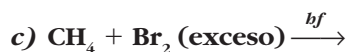
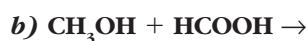
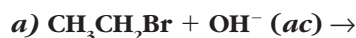
Reacciones generales de los compuestos de carbono

26. Formula las reacciones de obtención del *n*-butano a partir de: *a)* 1-butanol; *b)* 2-buteno; *c)* yodoetano.

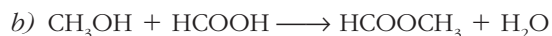


(Es la síntesis de Wurtz).

27. Completa las siguientes reacciones, nombrando los productos obtenidos en cada una de ellas y señalando el tipo de reacción que tiene lugar:



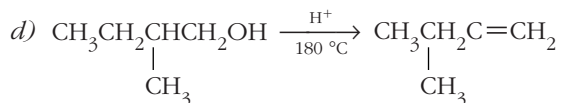
Producto: etanol. Reacción: sustitución (nucleófila).



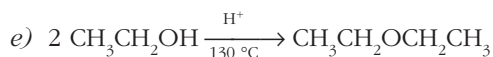
Producto: metanoato de metilo. Reacción: esterificación.



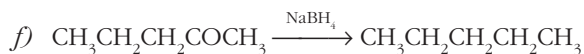
Productos: bromometano, dibromometano, tribromometano, tetrabromometano.
Reacción: sustitución (vía radicales libres).



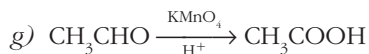
Producto: 2-metil-1-buteno. Reacción: deshidratación intramolecular.



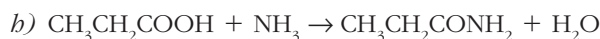
Producto: dietiléter. Reacción: deshidratación intermolecular.



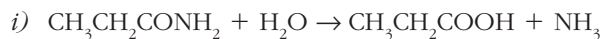
Producto: *n*-pentano. Reacción: reducción.



Producto: ácido etanoico. Reacción: oxidación.

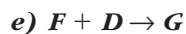
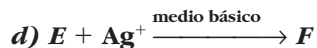
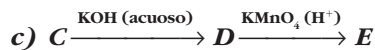
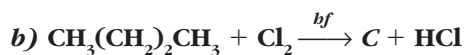


Producto: propanamida. Reacción: amidación (condensación).



Producto: ácido propanoico. Reacción: hidrólisis de una amida (inversa de la amidación).

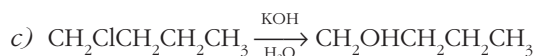
28. Completa la siguiente secuencia de reacciones, formulando y nombrando las sustancias marcadas como A, B, C, D, E, F y G:



a) Es la síntesis de Wurtz. Por tanto, A es un derivado halogenado, y solo puede ser: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, cloroetano.

b) Es una reacción de sustitución en un alcano (H por Cl). Por tanto: C: $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 1-clorobutano.

Se ha escrito una de las posibles sustituciones para poder resolver el apartado d).



D: 1-butanol

Pero X_2 no puede experimentar reacción de oxidación. Por tanto, el camino 2 no es posible, y tendremos:

A: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$: 1-butanol

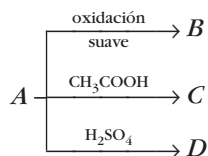
B: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$: butanal

C: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$: 1-buteno

D: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$: 2-yodobutano

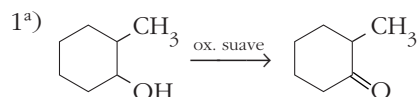
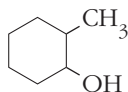
E: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$: butanona

- 30. El 2-metilciclohexanol, compuesto A, se puede transformar en los compuestos B, C y D, cuyas fórmulas moleculares son $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ y C_7H_{12} , respectivamente, según el esquema:**



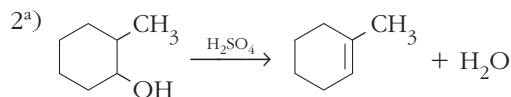
Identifica el tipo de reacción (adición, eliminación, etc.) que tiene lugar en cada uno de los procesos, así como los compuestos B, C y D.

El 2-metilciclohexanol responde a la fórmula:



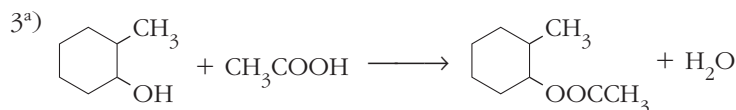
B: 2-metilciclohexanona

Es una reacción de oxidación.



C: 1-metilciclohexeno

Es una reacción de eliminación.



D: etanoato de 2-metilciclohexil

Es una reacción de esterificación.

SOLUCIONES A LAS CUESTIONES DE INICIACIÓN

1. ¿Por qué el hidrógeno no tiene un lugar propio en el Sistema Periódico?

Por su configuración electrónica tan peculiar, lo que le permite ceder un electrón, compartirlo o ganarlo (para así completar su última capa).

2. Justifica, a partir de la configuración electrónica de la capa de valencia, la elevada reactividad química de los alcalinos y los alcalinotérreos.

La elevada reactividad de estos elementos es debida a que pueden perder fácilmente el electrón o los dos electrones de la capa de valencia, para así alcanzar la configuración de gas noble (muy estable).

3. Razona si el siguiente enunciado es verdadero o falso: “El elevado número de estados de oxidación posibles para los elementos de transición es debido a que van rellenando el subnivel $(n-1)d$ ”.

Verdadero. La posibilidad de ocupar los cinco orbitales d (en el orden que establece el Principio de construcción progresiva), permite que, en un momento dado, se pueda perder uno, dos o más electrones, originando, por tanto, diversos estados de oxidación.

4. ¿A qué son debidas las propiedades tan características del agua?

A la presencia de enlaces de hidrógeno.

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES PROPUESTAS EN EL INTERIOR DE LA UNIDAD

1. Escribe el proceso de obtención del Li por electrólisis de LiCl fundido.

Reducción: cátodo \ominus : $\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$

2. A la vista de los datos de la tabla 2, indica el estado de agregación del francio en condiciones ambientales.

La tabla 2, de acuerdo con lo que cabría esperar, nos indica que los puntos de fusión disminuyen en el grupo.

Como el francio es un elemento radiactivo de vida media muy corta, no se han estudiado bien sus propiedades, por lo que estas se predicen a partir de la tendencia general del resto de los elementos de su grupo.

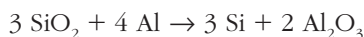
Según esto, sería un elemento con un punto de fusión menor que 28°C , por lo que es de esperar que sea un líquido.

3. Expón brevemente cómo justificarías, con el modelo de bandas, el comportamiento de un semiconductor.

Un semiconductor, lo mismo que un aislante, se caracteriza por tener la banda de valencia totalmente ocupada. Pero, como la diferencia de energía con la banda de valencia no es muy grande, la propia agitación térmica de la que disponen los electrones es suficiente para que haya tránsitos electrónicos. De aquí su conductividad, y el hecho de que esta, contrariamente a lo que ocurre con los metales, aumente con la temperatura.

4. Escribe la reacción de obtención del Si a partir de la reducción con Al del SiO_2 (aluminotermia).

Una aluminotermia es un proceso de oxidación-reducción donde el reductor es el aluminio. La reacción sería:



5. Justifica por qué el F_2 no puede obtenerse a partir de una reacción química salvo por electrólisis.

Porque el flúor es el elemento más reactivo que existe. De ahí que solo se pueda obtener por electrólisis de una de sus sales fundidas:

Oxidación: ánodo \oplus : $2 \text{F}^- \rightarrow \text{F}_2 + 2 e^-$

En la industria se utiliza una mezcla de fluoruro de hidrógeno líquido y fluoruro de potasio.

6. Justifica el aumento de los puntos de fusión y de ebullición dentro del grupo de los gases nobles.

Los gases nobles presentan fuerzas intermoleculares de Van der Waals de dispersión. Como estas aumentan con el volumen molecular, los puntos de fusión y de ebullición aumentarán en el grupo.

7. Justifica, a la vista de la estructura del agua sólida (fig. 26, unidad 4), por qué el agua sólida es menos densa que el agua líquida.

La figura muestra una estructura con muchos huecos. Por tanto, al empezar a fundir el hielo, las moléculas de agua irán ocupando estos huecos, de ahí que el agua líquida sea más densa que el agua sólida.

8. Justifica por qué los óxidos de azufre y de nitrógeno, mencionados en el texto, son gases en condiciones ambientales.

Los óxidos de azufre, SO_2 y SO_3 , son sustancias que presentan fuerzas intermoleculares de Van der Waals, que, en general, son débiles; de ahí que sean gases en condiciones ambientales.

El mismo razonamiento es válido para los diferentes óxidos de nitrógeno.

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES DE FINAL DE UNIDAD

El hidrógeno

1. Explica brevemente por qué el hidrógeno no tiene un lugar definido en el Sistema Periódico.

Debido a su configuración electrónica, $1s^1$, puede ceder un electrón, por lo que debería colocarse en el grupo IA; no puede compartirlo, adquiriendo así la configuración electrónica de gas noble y colocarse en el grupo VIIA.

2. A partir de los datos de abundancia de la tabla 1, calcula la masa atómica del hidrógeno.

$$M_H = \frac{99,9844 \times 1,0079 \times 0,0156 \times 2,014 + 1 \cdot 10^{-17} \times 3,016}{100} = 1,008 \text{ u}$$

3. El H_2 se puede obtener por electrólisis del agua acidulada con ácido sulfúrico. Escribe las semirreacciones de oxidación y reducción que tienen lugar en dicho proceso.

El proceso global:



es el resultado de dos procesos, uno de reducción, que transcurre en el cátodo (polo negativo), y otro de oxidación, que tiene lugar en el ánodo (polo positivo). Las dos semirreacciones son:



4. La entalpía de combustión del H_2 líquido es $-10\,120 \text{ kJ/L}$. Calcula la energía que se podrá obtener del H_2 contenido en un tanque cilíndrico de 5 m de radio y 10 m de altura.

El volumen del tanque cilíndrico es:

$$V = \pi r^2 h \quad ; \quad V = \pi \times 5^2 \times 10 = 785,4 \text{ m}^3$$

Es decir, $7,854 \cdot 10^5 \text{ L}$. Por tanto, suponiendo una eficiencia del 100%, se podrían obtener:

$$10\,120 \frac{\text{kJ}}{\text{L}} \times 7,854 \cdot 10^5 \text{ L} = 7,95 \cdot 10^9 \text{ kJ}$$

5. El hidrógeno tiene dos estados de oxidación +1 y -1:

a) Justificalos.

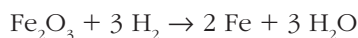
b) Escribe dos combinaciones de este elemento donde se aprecie dicho estado de oxidación.

a) La configuración electrónica del H en su estado fundamental es $1s^1$. Por tanto, pueden ceder un electrón, *n.o.* = +1, o ganar un electrón, *n.o.* = -1.

b) El primer proceso lo da frente a elementos muy electronegativos, por ejemplo, F. El segundo, ante elementos metálicos, como es el Na. Según esto, tendríamos: HF (fluoruro de hidrógeno) y NaH (hidruro de sodio).

6. Una de las aplicaciones industriales del H_2 es su carácter reductor. Escribe la reacción de reducción del óxido de hierro (III).

La reacción de reducción es:



Grupos IA y IIA

7. ¿Por qué decimos que los metales alcalinos son los metales más reactivos? Indica cuál de todos ellos será el que presente mayor reactividad.

La reactividad podemos asociarla, en general, a la mayor o menor tendencia a ceder electrones (o tomar electrones para los no metales). Como los metales alcalinos tienen de configuración electrónica ns^1 , cediendo un solo electrón alcanzan la configuración de gas noble, proceso muy favorable energéticamente. De ahí que sean los metales más reactivos.

Por otro lado, y siguiendo este razonamiento, el cesio sería el metal que más fácilmente cede su electrón al estar más alejado del núcleo. Este metal sería, por tanto, el más reactivo.

8. El francio es un elemento radiactivo con una vida media muy corta, lo que impide que pueda ser estudiado. ¿Podríamos predecir que, de existir libre, sería un líquido? ¿Por qué?

A la vista de los datos de la tabla 2 del texto, sí. La razón deriva del hecho de que los puntos de fusión van disminuyendo a lo largo del grupo (tal y como permite justificar el enlace metálico). Por esto, y teniendo en cuenta el punto de fusión del elemento anterior en el grupo, el cesio, sería de esperar un valor inferior a 28 °C, que le "ubicarían" como un líquido.

9. Justifica el estado de oxidación +1 y +2 de alcalinos y alcalinotérreos, respectivamente.

La configuración electrónica en el estado fundamental de alcalinos y alcalinotérreos es ns^1 y ns^2 , respectivamente. Por tanto, tendrán tendencia a ceder uno y dos electrones, de ahí que sus estados de oxidación sean +1, para los alcalinos, y +2 para los alcalinotérreos.

10. El sodio se obtiene industrialmente por electrólisis del NaCl fundido:

a) Escribe las semirreacciones que tendrán lugar en los electrodos de la celda electrolítica.

b) Calcula la masa de Na que se podrá obtener por dicho proceso a partir de 4 toneladas de cloruro de sodio, si el rendimiento de la operación es del 45%.

a) Las semirreacciones que tienen lugar son:



b) Cada mol de NaCl proporciona un mol de Na; por tanto, se obtendrán:

$$\frac{4 \cdot 10^6 \text{ g NaCl}}{58,45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{45}{100} = 30\,796 \text{ mol Na}$$

que equivalen a:

$$30\,796 \text{ mol} \times 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 7,08 \cdot 10^5 \text{ g Na}$$

11. ¿A qué es debido el carácter reductor de los metales alcalinos y alcalinotérreos? ¿Qué elemento será más reductor, el Li o el Na? ¿Por qué?

El concepto moderno de reductor va asociado al proceso por el cual una sustancia cede electrones. Este hecho es característico de los metales, ya que tienen bajas energías de ionización. Y, como estas, dentro de un mismo grupo, disminuyen con Z, se entiende que el Na sea un elemento más reductor que el Li.

Metales de transición

12. ¿Qué diferencia existe entre un metal de transición y uno representativo?

En que los elementos de transición van ocupando el penúltimo nivel energético, subnivel $(n - 1)d$. Sin embargo, los elementos representativos van rellenando los orbitales de la capa de valencia, ya que tienen completos los anteriores niveles.

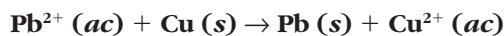
13. ¿Por qué en algunos libros de texto no se considera metal de transición al Zn?

Porque el cinc tiene completo el subnivel energético $3d$, y, por tanto, el tercer nivel energético. Este hecho le haría parecerse a los elementos representativos.

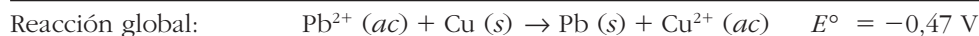
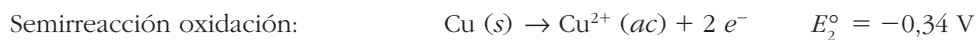
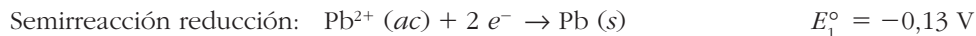
14. Justifica por qué el Zn presenta un único estado de oxidación y el resto de los elementos de transición tienen varios.

La razón estriba en la configuración electrónica del Zn, que tiene completo el tercer nivel energético, siendo su capa de valencia la $4s$. Ahora, el Zn solo tiene tendencia a perder los dos electrones $4s$, dando el ion Zn^{2+} ($n.o. = +2$).

- 15. A partir de los potenciales estándar de reducción, predice la espontaneidad de la reacción:**



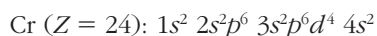
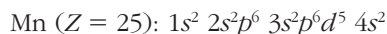
Teniendo en cuenta los valores de los potenciales estándar de reducción, $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$, tendríamos:



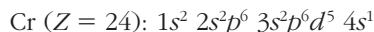
Al ser $E < 0$, la reacción no será espontánea.

- 16. Escribe las configuraciones electrónicas de los iones Mn^{2+} y Cr^+ . ¿Qué podemos decir de ambas especies a la vista de sus configuraciones?**

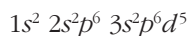
Las configuraciones eléctricas de Mn y Cr son:



Sin embargo, el Cr se estabiliza si tiene el subnivel $3d$ semilleno, por lo que, en realidad presenta la configuración:

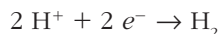


Y ahora, como la especie Mn^{2+} se forma al perder los dos electrones más externos, y el Cr^+ , el electrón $4s^1$, ambas especies serán isoelectrónicas:



- 17. ¿Por qué solo algunos metales de transición reaccionan con el HCl desprendiendo H_2 ?**

Porque para que se dé la reacción:

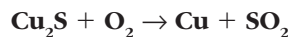


el metal ha de tener menor potencial de reducción que H^+/H_2 .

La razón estriba en que un proceso es espontáneo solo si $\Delta G < 0$, es decir, $E > 0$. Para esto, el metal ha de oxidarse y, por tanto, debe tener menor potencial que el semisistema H^+/H_2 .

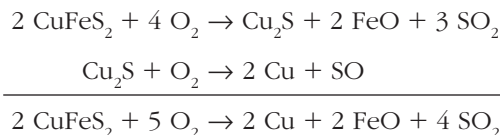
Es decir, todos los metales con potencial estándar de reducción negativo reaccionarán con los ácidos desprendiendo H_2 .

- 18. El Cu es un elemento escaso en la corteza terrestre que se puede obtener de la calcopirita, CuFeS_2 , según las siguientes ecuaciones:**



A partir de las correspondientes ecuaciones ajustadas, calcula la masa de calcopirita necesaria para obtener 500 kg de Cu sabiendo que la riqueza de la mena en el mineral es del 45% y el rendimiento del 65%.

Las dos reacciones parciales ya ajustadas, y la global, son:



Esta última ecuación nos indica que necesitamos tantos moles de calcopirita como queramos obtener de Cu. Los 500 kg de Cu ($500 \cdot 10^3$ g), equivalen a:

$$500 \cdot 10^3 \times \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,54 \text{ g}} = 7869 \text{ mol Cu}$$

Por tanto, si el rendimiento fuese del 100%, necesitaríamos 7869 moles de CuFeS_2 , pero como el rendimiento es menor, debe reaccionar más cantidad. En concreto:

$$7869 \times \frac{100}{65} = 12106 \text{ mol CuFeS}_2$$

Esta cantidad equivale a:

$$12106 \text{ mol} \times \frac{183,4 \text{ g CuFeS}_2}{1 \text{ mol}} = 2,22 \cdot 10^6 \text{ g CuFeS}_2$$

Pero el mineral solo tiene un 45% de riqueza; por tanto, necesitamos:

$$\frac{100 \text{ g mineral}}{45 \text{ g CuFeS}_2} = \frac{x}{2,22 \cdot 10^6 \text{ g}} ; x = 4,93 \cdot 10^6 \text{ g}$$

Grupo IIIA

19. ¿Por qué el boro puede presentar el estado oxidación -3 y, sin embargo, el resto de los elementos del grupo no?

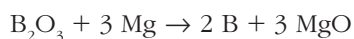
Un estado de oxidación negativo indica que estamos ante un elemento con carácter de no metal. Como este aspecto disminuye hacia la izquierda y hacia abajo, a medida que pesamos de B a Al, etc., no es favorable la tendencia a tomar electrones, y dar un ion monoatómico negativo.

20. Justifica el tipo de enlace que es de esperar en el B y en el Al.

El boro es un metaloide, por lo que es de esperar que en sus compuestos binarios presente enlace covalente. En el boro (sustancia), los átomos de B se unirían mediante enlace covalente.

El aluminio es un metal; por tanto, presentará enlace metálico al unirse átomos de Al y enlace iónico en sus compuestos binarios.

21. El boro se puede obtener por reducción de su óxido con magnesio. Escribe las respectivas semirreacciones de oxidación y de reducción.

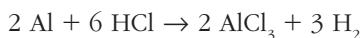


Semirreacción de reducción: $\text{B}^{3+} + 3 e^- \rightarrow \text{B}$

Semirreacción de oxidación: $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2 e^-$

- 22. El Al reacciona con el HCl para dar AlCl_3 y H_2 . Justifica si se trata de una reacción ácido-base o de un proceso redox. A continuación, calcula el volumen de H_2 (g), medido a 720 mmHg y 20 °C, que se desprenderá al reaccionar 10 g de Al con la cantidad suficiente de HCl. El rendimiento de la reacción es del 65%.**

La reacción ajustada es:



Vemos que el aluminio pasa de $n.o. = 0$ a $n.o. = +3$, y el hidrógeno de $n.o. = +1$ (en el HCl) a $n.o. = 0$ (en el H_2). Es, por tanto, un proceso redox.

Por otro lado, los 10 g de Al equivalen a:

$$10 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{27,0 \text{ g}} = 0,37 \text{ mol Al}$$

que, si el rendimiento fuese del 100%, darían:

$$0,37 \text{ mol Al} \times \frac{3 \text{ mol H}_2}{2 \text{ mol Al}} = 0,56 \text{ mol H}_2$$

al ser solo del 65%, en realidad se desprenden:

$$0,56 \text{ mol} \times \frac{65}{100} = 0,364 \text{ mol H}_2$$

Suponiendo un comportamiento ideal, $pV = nRT$, dicha cantidad ocupa un volumen de:

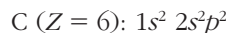
$$\frac{720}{760} \text{ atm} \times VL = 0,364 \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 20) \text{ K}$$

de donde: $V = 9,2 \text{ L}$

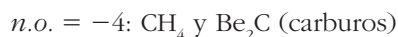
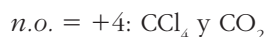
Grupo del carbono

- 23. Justifica los estados de oxidación -4 y $+4$ del carbono. Escribe la fórmula (y el nombre) de dos compuestos de carbono para cada uno de dichos estados de oxidación.**

El C, debido a su configuración electrónica:



forma enlaces covalentes con otros elementos, donde puede “ceder” cuatro electrones, en realidad compartirlos con un átomo más electronegativo que él (por ejemplo, el Cl). Por otro lado, puede “tomar” electrones, es decir, compartirlos con un átomo menos electronegativo que él (por ejemplo, el H). Ejemplos:



- 24. Explica brevemente el tipo de enlace que es de esperar en el C y el Si.**

Por su situación en el Sistema Periódico es de esperar que formen en sus combinaciones binarias enlace covalente (salvo el C en los carburos metálicos, que presenta enlace iónico). Asimismo, el C presenta enlace covalente en sustancias como el grafito y el diamante.

25. ¿Qué significa que el grafito y el diamante son variedades alotrópicas del carbono?

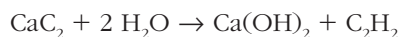
Que son sustancias constituidas por el mismo tipo de átomos pero con distinta estructura.

En el caso del C diamante son redes cristalinas tridimensionales, mientras que en el C grafito son láminas unidas entre sí por fuerzas de Van der Waals.

26. El carburo de calcio, CaC_2 (un carburo metálico), reacciona con el agua para dar hidróxido de calcio y acetileno.

Calcula los litros de acetileno que se desprenderán, medidos a 20 °C y 690 mmHg, cuando reaccionen 150 g de carburo con la cantidad suficiente de agua.

La reacción química ajustada es:



Como la masa del CaC_2 es 64,1 g/mol, los 150 g equivalen a:

$$150 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{64,1 \text{ g}} = 2,34 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_2$$

que según la ecuación química proporcionarán (si el rendimiento es del 100%) igual número de moles de C_2H_2 .

Suponiendo un comportamiento ideal, $pV = nRT$, dicha cantidad ocupará un volumen (en las condiciones dadas de p , T) igual a:

$$\frac{690}{760} \text{ atm} \times VL = 2,34 \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 20) \text{ K}$$

de donde: $V = 61,9 \text{ L}$ de C_2H_2

27. El silicio se presenta en la naturaleza en forma de sílice, SiO_2 . ¿Por qué decimos que es una sustancia covalente donde las partículas constituyentes son átomos y no moléculas?

Porque forma una red tridimensional y, por tanto, no existen moléculas individuales.

La fórmula, SiO_2 , es una fórmula empírica que representa la relación existente entre Si y O.

Grupo del nitrógeno

28. ¿Por qué el nitrógeno no puede presentar covalencia 5 y, sin embargo, el fósforo sí?

Porque el N no tiene orbitales d próximos energéticamente que le permitan proporcionar un e^- 2s a dicho subnivel (sería a otro nivel energético $n = 3$).

Por tanto, solo tendría tres electrones desapareados, dando su covalencia típica: tres.

29. Explica brevemente la inercia química del N₂.

La molécula de nitrógeno está formada por dos átomos de nitrógeno unidos entre sí por un triple enlace:



Esta unión tan intensa origina que sea poco favorable energéticamente romper enlaces y formar otros nuevos (reacción química).

30. Justifica el aumento del carácter metálico al pasar del nitrógeno al bismuto en el Sistema Periódico.

En ese sentido aumenta la distancia de los electrones de la capa de valencia al núcleo. Por tanto, será más fácil cederlo, característica de un metal.

31. Explica brevemente por qué en la tabla 8 del texto no aparece el punto de ebullición del arsénico.

Porque sublima.

32. Los elementos N y Cl tienen la misma electronegatividad; sin embargo, el Cl₂ es mucho más reactivo que el N₂. ¿A qué puede ser debida esta diferencia en su comportamiento químico?

A los enlaces en la molécula. La molécula de N₂ presenta un triple enlace nitrógeno-nitrógeno, $\ddot{\text{N}} \equiv \ddot{\text{N}}$, mientras que la de Cl₂, un enlace sencillo $:\ddot{\text{Cl}}-\ddot{\text{Cl}}:$.

Por tanto, como en la molécula de cloro es más fácil romper enlaces para formar otros nuevos (reacción química), este elemento será mucho más reactivo.

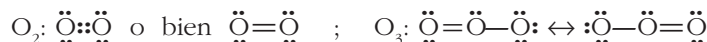
Grupo del oxígeno

33. ¿Por qué el oxígeno, O₂, es un gas, y, sin embargo, el azufre, S₈, es un sólido en condiciones ambientales?

En sustancias moleculares, la intensidad de las fuerzas intermoleculares de Van der Waals aumenta con el tamaño (masa y volumen). Por eso, el S₈ al ser una molécula muy voluminosa será un sólido, y el O₂, un gas.

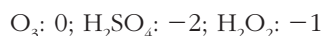
34. ¿Cuáles son las formas alotrópicas del oxígeno? Escribe sus respectivas fórmulas de Lewis.

Son el dióxígeno, O₂, y el ozono, O₃. Sus fórmulas de Lewis son:

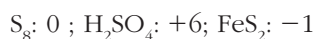


35. Indica el estado de oxidación del oxígeno y el azufre en las siguientes especies químicas: O₃, S₈, H₂SO₄, H₂O₂, FeS₂.

Estado de oxidación del oxígeno en:

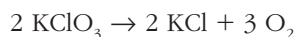


Estado de oxidación del azufre en:



- 36. El oxígeno se puede obtener en el laboratorio por descomposición térmica del clorato de potasio, obteniéndose, además, cloruro de potasio. Calcula la masa de clorato de potasio, al 95% en masa, de pureza, que es necesaria para obtener 10 L de O₂ medidos en condiciones normales de presión y temperatura.**

La reacción química ajustada es:



En condiciones normales de p y T , 10 L de O₂ (o de cualquier otro gas) contienen:

$$10 \text{ L} \times \frac{1 \text{ mol}}{22,4 \text{ g}} = 0,446 \text{ mol O}_2$$

Que, según la ecuación ajustada, requerirán:

$$0,446 \text{ mol O}_2 \times \frac{2 \text{ mol KClO}_3}{3 \text{ mol O}_2} = 0,297 \text{ mol KClO}_3$$

Como la masa molar de esta sustancia es de 122,55 g/mol, será:

$$0,297 \text{ mol} \times \frac{122,55 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 36,4 \text{ g KClO}_3$$

Pero partimos de un clorato de potasio al 95% de pureza; por tanto, hará falta más masa. En concreto:

$$\frac{100 \text{ g sustancia}}{95 \text{ g KClO}_3} = \frac{x}{36,4 \text{ g}} ; x = 38,3 \text{ g}$$

- 37. En la destilación fraccionada del aire líquido, ¿qué sustancia se obtendrá primero, el oxígeno o el nitrógeno? Utiliza las tablas 8 y 9 que se facilitan en esta unidad.**

Se obtendrá el componente más volátil, es decir, aquel que tenga el punto de ebullición más bajo. Teniendo en cuenta los datos de las tablas, se obtendrá primero el nitrógeno ($p.e. = -196$ °C frente a 183 °C del O₂).

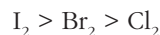
Halógenos

- 38. La variación de las energías de enlace para cloro, bromo y yodo es:**



mientras que sus puntos de ebullición siguen el orden inverso. Justifica este hecho.

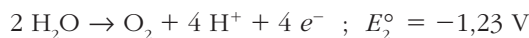
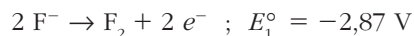
Al ser sustancias moleculares apolares, las fuerzas intermoleculares son de dispersión (o de London), que crecen con el volumen molecular. De ahí que de mayor a menor, el valor del punto de ebullición sea:



Sin embargo, las energías del enlace covalente aumentan al incrementarse el solapamiento de las nubes electrónicas, que aumenta en sentido opuesto, al estar más cerca los átomos que se unen (por ser más pequeños).

39. ¿Por qué el flúor gaseoso no puede obtenerse por electrólisis de NaF acuoso?

Porque es tan oxidante que antes se oxidaría el agua:



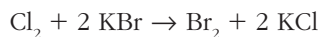
Por tanto, en el ánodo se recogería O_2 y no F_2 .

40. Clasifica, según el tipo de enlace, los siguientes compuestos de flúor: KF, HF, F_2 .

- KF: enlace iónico: metal (K)—no metal (F).
- HF: enlace covalente fuertemente polarizado hacia el átomo de F.
- F_2 : enlace covalente sencillo y apolar, entre los dos átomos de F.

41. El Br_2 se puede obtener por reacción del Cl_2 con KBr. Escribe y ajusta la correspondiente reacción química, justificando si es o no un proceso redox. En caso afirmativo, escribe las correspondientes semirreacciones de oxidación y de reducción.

La reacción global ajustada es:



Es un proceso redox, ya que hay dos elementos que experimentan una variación en el número de oxidación (*n.o.*). El Cl pasa de *n.o.* = 0, en el Cl_2 , a *n.o.* = -1, en el KCl. El Br pasa de *n.o.* = -1, en el KBr, a *n.o.* = 0, en el Br_2 .

Las dos semirreacciones son:

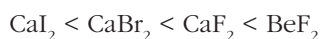


42. Ordena, según su punto de fusión creciente, las siguientes sustancias, justificando la respuesta: CaF_2 , CaBr_2 , CaI_2 , BeF_2 .

Todas las sustancias son sólidos iónicos, donde, en una primera aproximación, podemos considerar que la energía reticular, responsable de los puntos de fusión, depende de:

- a) Carga de iones.
- b) Tamaño de los iones.

Por tanto, como en todos ellos el producto de las cargas, en valor absoluto es el mismo, va a decidir el tamaño de los iones. Según este hecho, el orden pedido será:



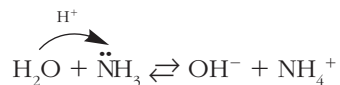
Compuestos de H, O, N y S

43. Razona el tipo de enlace que tendrán las siguientes sustancias: NaH, HCl, H₂.

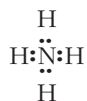
- NaH: es un hidruro metálico, con enlace iónico entre un metal, el Na, y un no metal, el H.
- HCl: es una sustancia que presenta un enlace covalente fuertemente polarizado hacia el átomo más electronegativo, el cloro.
- H₂: es una sustancia molecular con enlace covalente sencillo, apolar, entre los dos átomos de H.

44. El NH₃ se comporta como una base frente al agua. Escribe la correspondiente reacción química, indicando el tipo de enlace presente en el ion NH₄⁺ así como la geometría de esta especie.

La reacción ácido-base, según la teoría de Brömsted-Lowry es:



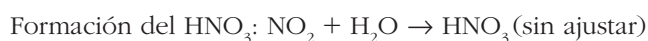
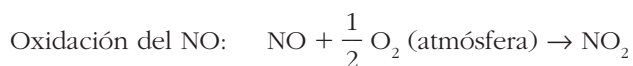
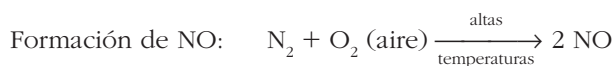
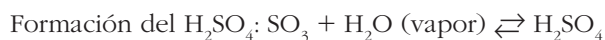
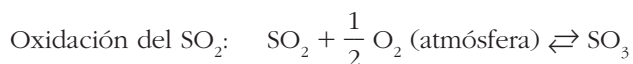
La unión entre el H⁺ y el NH₃ tiene lugar mediante un enlace covalente coordinado dativo, donde el par de electrones del enlace lo aporta el átomo de N (su par no enlazante). La estructura de Lewis del ion amonio es:



Como el N está rodeado de cuatro zonas de alta densidad electrónica, unidas a los cuatro átomos de H, el ion amonio tendrá geometría tetraédrica.

45. Explica a qué se debe la lluvia ácida. Escribe las reacciones que tienen lugar.

La lluvia ácida se debe a la emisión de SO₂ y NO₂ a la atmósfera. Allí, estos gases reaccionarán con el agua en forma de vapor, dando H₂SO₄ y HNO₃, respectivamente. Posteriormente, al precipitar la lluvia, esta tendrá carácter ácido. Las reacciones que tienen lugar son:

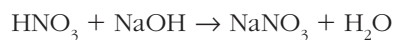


46. Escribe dos reacciones del ácido nítrico, en las que actúe, en una de ellas, como oxidante, y en la otra, como ácido.

El ácido nítrico como oxidante:



El ácido nítrico como ácido:



14

LA INDUSTRIA QUÍMICA, LA TECNOLOGÍA, LA SOCIEDAD Y EL MEDIO AMBIENTE

SOLUCIONES A LAS CUESTIONES DE INICIACIÓN

1. Señala alguna razón por la cual el siguiente enunciado no es correcto: “Como en el laboratorio la obtención de amoníaco, calentando una mezcla de cloruro de amonio y óxido de calcio, transcurre rápidamente y sin complicaciones, la industria puede seguir el mismo método”.

Al coste de las materias primas. En la industria, el amoníaco se obtiene por síntesis directa de H_2 y N_2 , sustancias más baratas.

2. El amoníaco y el ácido nítrico, ¿son productos intermedios, o productos finales?

Son productos intermedios.

3. El O_3 es un compuesto que unas veces se describe como contaminante y otras como una sustancia necesaria para el medio ambiente. ¿Por qué?

Por la zona de la atmósfera donde se encuentre. A nivel troposférico, el ozono es un contaminante, ya que es un gas irritante y corrosivo. Sin embargo, en la estratosfera (15-30 km de altitud) absorbe una parte de la radiación UV, que es perjudicial para los seres vivos. De aquí la necesidad de su existencia.

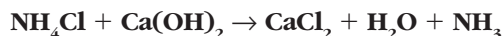
4. La etapa clave en la fabricación del ácido sulfúrico es la oxidación del SO_2 a SO_3 , descrita por la ecuación: $SO_2(g) + 1/2 O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)$; $\Delta H < 0$. Explica brevemente su significado.

La ecuación indica que se trata de un proceso reversible o de equilibrio (marcada por la doble flecha \rightleftharpoons), exotérmico ($\Delta H < 0$) y homogéneo (todas las especies están en fase gaseosa).

LA INDUSTRIA QUÍMICA, LA TECNOLOGÍA, LA SOCIEDAD Y EL MEDIO AMBIENTE

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES PROPUESTAS EN EL INTERIOR DE LA UNIDAD

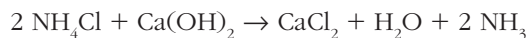
1. En el laboratorio, el amoníaco se puede obtener mediante la siguiente reacción (sin ajustar):



- a) ¿Por qué en la industria no se sigue esta reacción?
b) Calcula las masas de NH_4Cl y Ca(OH)_2 necesarias para obtener 10 t de NH_3 .

a) Las materias primas, NH_4Cl y Ca(OH)_2 , son más caras y su uso requeriría instalaciones más complejas.

b) La reacción ajustada es:



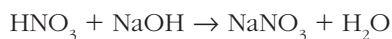
Tendremos:

$$\frac{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}}{1 \text{ mol NH}_3} = \frac{1 \times 53,5 \text{ g NH}_4\text{Cl}}{1 \times 17 \text{ g NH}_3} = \frac{x}{10 \cdot 10^6} ; x = 31,47 \text{ t NH}_4\text{Cl}$$

$$\frac{1 \text{ mol Ca(OH)}_2}{2 \text{ mol NH}_3} = \frac{1 \times 74 \text{ g Ca(OH)}_2}{2 \times 17 \text{ g NH}_3} = \frac{y}{10 \cdot 10^6} ; y = 21,76 \text{ t Ca(OH)}_2$$

2. El HNO_3 puede actuar como ácido fuerte, como agente oxidante o como agente nitrante (en las reacciones de sustitución de los hidrocarburos aromáticos). Escribe un ejemplo de cada tipo de reacción, nombrando todas las sustancias que intervengan.

Como ácido fuerte:



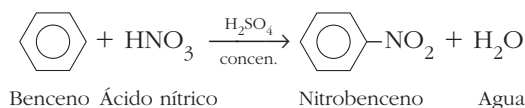
Ácido nitróico	Hidróxido de sodio	Nitrato de sodio	Agua
-------------------	-----------------------	---------------------	------

Como agente oxidante:



Yodo	Ácido nitróico	Ácido yódico	Dióxido de nitrógeno	Agua
------	-------------------	-----------------	-------------------------	------

Como agente nitrante:



3. Calcula el porcentaje de C que hay en 100 g de una gasolina de 98 octanos.

Una gasolina de 98 octanos estaría formada por un 98% de isooctano (2,2,4-trimetilpentano) y un 2% de *n*-heptano, de fórmulas moleculares C_8H_{18} y C_7H_{16} , respectivamente. Por tanto, 100 g de esta gasolina contendría 98 g de C_8H_{18} y 2 g de C_7H_{16} .

Tendremos:

$$\frac{98 \text{ g de } \text{C}_8\text{H}_{18}}{114 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,86 \text{ mol } \text{C}_8\text{H}_{18} \left\{ \begin{array}{l} 0,86 \times 8 = 6,88 \text{ mol C} \\ 0,86 \times 18 = 15,48 \text{ mol H} \end{array} \right.$$

$$\frac{2 \text{ g de } \text{C}_7\text{H}_{16}}{100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,02 \text{ mol } \text{C}_7\text{H}_{16} \left\{ \begin{array}{l} 0,02 \times 7 = 0,14 \text{ mol C} \\ 0,02 \times 16 = 0,32 \text{ mol H} \end{array} \right.$$

Por tanto, hay:

$$(6,88 + 0,14) \text{ mol} \times 12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 84,2 \text{ g C}$$

que al estar sobre 100 g, dan un porcentaje del 84,2%.

4. En el proceso de refinado se elimina azufre. ¿Por qué decimos que es un compuesto indeseable? (Consulta lo expuesto en el epígrafe 14.9).

Porque la posterior combustión del hidrocarburo originaría, entre otros productos, dióxido de azufre, gas indeseable por:

1º) Ser tóxico.

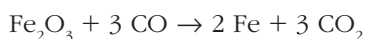
2º) Ser uno de los responsables del fenómeno conocido como lluvia ácida.

5. Se introduce en un alto horno 2 t de un mineral de hematita que contiene un 35% de óxido de hierro (III). La combustión incompleta del coque produce CO, que actúa como reductor. A partir de la reacción global de reducción del Fe_2O_3 , calcula la masa de hierro fundido que se obtiene si el rendimiento del proceso es del 65%.

2 t de hematita, Fe_2O_3 , al 35% de pureza contienen:

$$2 \cdot 10^6 \text{ g} \times \frac{35}{100} = 7 \cdot 10^5 \text{ g } \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ puro}$$

La reacción de reducción es:



Teniendo en cuenta las masas molares del Fe_2O_3 y Fe , 159,7 g/mol y 55,85 g/mol, respectivamente, podemos escribir:

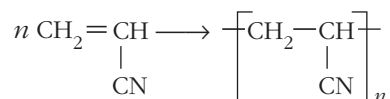
$$\frac{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Fe}} = \frac{1 \times 159,7 \text{ g Fe}_2\text{O}_3}{2 \times 55,85 \text{ g Fe}} = \frac{7 \cdot 10^5}{x} ; x = 4,896 \cdot 10^5 \text{ g Fe}$$

Pero esta masa se obtendría con un rendimiento del 100%; al ser solo del 65%, en realidad se forman:

$$\frac{100\%}{4,896 \cdot 10^5} = \frac{65}{y} ; y = 3,182 \cdot 10^5 \text{ g Fe (318,2 t)}$$

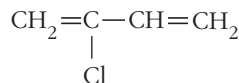
- 6. Un polímero muy utilizado en la industria textil es el poliacrilonitrilo, cuyo monómero es el propenonitrilo, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$. Escribe la correspondiente reacción de polimerización.**

Propenonitrilo: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$. La reacción de polimerización es:

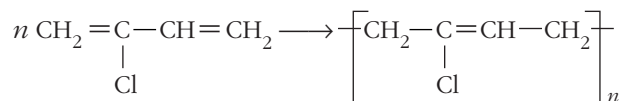


- 7. El neopreno es un polímero que se obtiene a partir del cloropreno, 2-cloro-1,3-butadieno. Escribe la reacción de polimerización, sabiendo que sigue un proceso semejante al que experimenta el isopreno para dar el caucho.**

El 2-cloro, 1-3 butadieno tiene la fórmula:



La reacción de polimerización será:

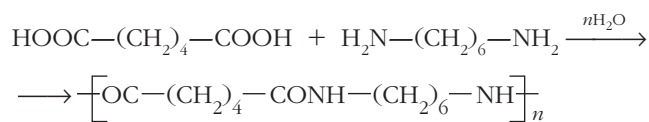


- 8. El nylon-66 es una poliamida típica que se puede obtener en el laboratorio por condensación entre el ácido adípico (ácido hexanodioico) y la hexametildiamina. Escribe la correspondiente reacción de polimerización.**

Las fórmulas del ácido adípico y la hexametildiamina son, respectivamente:



La reacción de polimerización es:



14

LA INDUSTRIA QUÍMICA, LA TECNOLOGÍA, LA SOCIEDAD Y EL MEDIO AMBIENTE

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES DE FINAL DE UNIDAD

Procesos químicos en la industria

1. ¿Cuáles son las principales materias primas de la industria química?

Gases que componen el aire, el agua, algunos minerales y metales nativos.

2. La aplicación de un proceso de laboratorio a la industria requiere tener en cuenta una serie de hechos. Expón cuatro de ellos que se consideren relevantes.

Entre otros, podemos señalar:

- a) El coste de la materia prima y su transporte.
- b) Los procesos previos a su transformación química.
- c) Los recursos humanos.
- d) La gestión de los residuos y la emisión de contaminantes.

3. ¿Qué diferencia hay entre un proceso químico industrial y uno que se lleva a cabo en el laboratorio?

Existen marcadas diferencias entre un proceso de laboratorio y uno industrial. Los más relevantes son:

- Las condiciones de reacción, especialmente temperatura, presión y el uso de catalizadores.
- Las cantidades a utilizar; unos gramos en el laboratorio y toneladas en la industria.
- El coste de los reactivos es fundamental en la industria, por las cantidades que manejan, y, sin embargo, es un aspecto poco relevante, en general, en el laboratorio.

4. Describe con detalle las etapas de puesta en marcha de una de estas industrias, de acuerdo con las 7 etapas descritas en el texto.

Consúltese el libro de texto.

5. ¿Por qué en la industria química es tan importante el uso de catalizadores?

Un aspecto de especial relevancia en la industria es el tiempo en el que se desarrolla el proceso, ya que permite hacer rentable el producto. De ahí la necesidad de emplear catalizadores, que, como sabemos, aumentan la velocidad de la reacción.

Sustancias de especial interés

6. Nombra cuatro sustancias que presenten especial interés en la industria, indicando los procesos químicos que permiten obtenerlas.

Cuatro sustancias de especial relevancia son: ácido sulfúrico, amoníaco, ácido nítrico y cloro.

Los procesos para obtenerlas son:

Ácido sulfúrico. Método de contacto, que consta de tres etapas:

1ª) Obtención de SO_2 por combustión de azufre o tostación de sulfuros.

2ª) Oxidación catalítica del SO_2 a SO_3 .

3ª) Absorción del SO_3 en ácido sulfúrico concentrado.

Amoníaco. Síntesis directa a partir de sus elementos siguiendo el método Haber.

Ácido nítrico. Método Ostwald, que consta de tres etapas:

1ª) Oxidación catalítica del amoníaco a óxido nítrico.

2ª) Oxidación del óxido nítrico a dióxido de nitrógeno.

3ª) Reacción del dióxido de nitrógeno con agua caliente para dar ácido nítrico.

Cloro. Electrólisis de cloruro de sodio disuelto en agua:

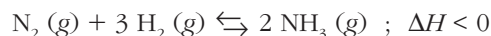


7. Comenta la posibilidad de que una industria tenga dos instalaciones contiguas: una instalación dedicada a producir amoníaco y otra a producir ácido nítrico.

No sería una situación óptima, ya que el amoníaco es el punto de partida para la obtención del ácido nítrico. Deberían estar en una única instalación para, así, reducir costes.

8. Indica las condiciones de presión y temperatura a las que se trabaja en la industria para obtener amoníaco.

La síntesis del amoníaco, a partir de sus elementos, es una reacción exotérmica descrita por:



El principio de Le Châtelier nos indica que debería trabajarse a altas presiones y bajas temperaturas. Sin embargo, este último aspecto conlleva una velocidad de formación del producto muy baja. Por eso, hay que llegar a una situación de “compromiso” entre los aspectos termodinámicos, que requieren bajas temperaturas, y los cinéticos, favorecidos por altas temperaturas.

La solución es el uso de catalizadores y temperaturas razonablemente altas: 400-600 °C.

9. La siguiente tabla nos da el porcentaje de conversión en amoníaco de una mezcla de N_2 e H_2 , según las condiciones de presión y temperatura:

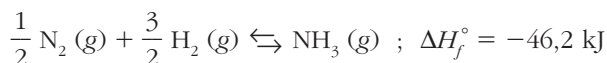
P (atm) \ T (°C)	25	50	100	200	400
100	92	95	97	98	99
200	64	74	82	89	95
300	27	40	53	67	80
400	9	15	25	39	55
500	3	6	11	18	32

Predice cuál será el rendimiento máximo de obtención de amoníaco en las condiciones en las que trabaja la industria.

La industria trabaja a presiones entre 150 y 300 atm y temperaturas en el intervalo de 400-600 °C. En estas condiciones, es previsible un rendimiento máximo del 45%, $t = 400$ °C y $p = 300$ atm.

10. Sabiendo que la entalpía de formación estándar del amoníaco es $-46,2$ kJ/mol, calcula la energía desprendida al sintetizarse 1 g de esta sustancia.

La reacción es:



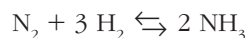
Por tanto, será:

$$\frac{1 \text{ mol } NH_3}{46,2 \text{ kJ}} = \frac{17 \text{ g } NH_3}{46,2 \text{ kJ}} = \frac{1 \text{ g}}{x} ; x = 2,72 \text{ kJ}$$

11. Un reactor de síntesis de amoníaco debe producir al día 500 t de dicha sustancia. Suponiendo que el nitrógeno se obtiene del aire, calcula el volumen de aire necesario.

Dato: composición volumétrica del aire: 78% de N_2 .

El amoníaco se obtiene según la ecuación:



Las 500 t ($5 \cdot 10^8$ g) de NH_3 equivalen en moles a:

$$\frac{5 \cdot 10^8 \text{ g}}{17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,94 \cdot 10^7 \text{ mol } NH_3$$

Que, según la ecuación ajustada, necesitará:

$$\frac{2,94 \cdot 10^7 \text{ mol}}{2} = 1,47 \cdot 10^7 \text{ mol } N_2$$

Suponiendo unas condiciones normales, dato que debería haber recogido el enunciado, el volumen será:

$$1,47 \cdot 10^7 \text{ mol} \times \frac{22,4 \text{ L}}{1 \text{ mol}} = 3,29 \cdot 10^8 \text{ L N}_2$$

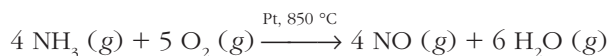
Teniendo en cuenta la composición volumétrica del aire, tendremos:

$$\frac{78 \text{ L N}_2}{100 \text{ L aire}} = \frac{3,29 \cdot 10^8}{V} ; V = 4,22 \cdot 10^8 \text{ L de aire}$$

12. Describe, mediante las correspondientes ecuaciones químicas, las tres etapas básicas de obtención del ácido nítrico.

Las tres etapas básicas para obtener HNO₃ siguiendo el método Ostwald son:

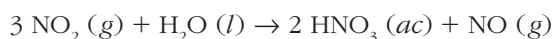
1ª) Oxidación del NH₃ a NO:



2ª) Oxidación del NO a NO₂:



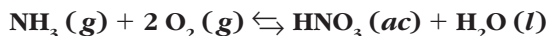
3ª) Reacción del NO₂ con H₂O:



13. En el método Ostwald de obtención del ácido nítrico se sabe que la oxidación del óxido nítrico a dióxido de nitrógeno es un proceso exotérmico. Justifica si el proceso debe llevarse a cabo a alta o a baja temperatura.

Si el proceso es exotérmico, el principio de Le Châtelier indica que la reacción de formación del NO₂ debería llevarse a cabo a baja temperatura; así, se aumentaría el rendimiento. Otro aspecto a tener en cuenta sería que, en esas condiciones, la velocidad de formación sería muy lenta.

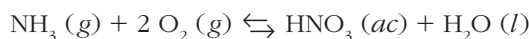
14. El ácido nítrico se obtiene mediante la reacción:



Calcula la masa de ácido nítrico que puede obtenerse a partir de 1 t de amoníaco si el rendimiento de la reacción es del 75%. ¿Qué volumen de aire será necesario?

Dato: composición volumétrica de oxígeno en el aire: 21% de O₂

La ecuación ajustada es:



y nos indica que si el rendimiento fuese del 100%, cada mol de NH₃ originaría la misma cantidad de HNO₃; pero, al ser del 75%, de HNO₃ se formará:

$$\frac{10^6 \text{ g NH}_3}{17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{75}{100} = 4,41 \cdot 10^4 \text{ mol HNO}_3$$

Por otro lado, cada mol de NH_3 necesitará doble cantidad de O_2 ; por tanto, serán necesarios:

$$\frac{10^6 \text{ g NH}_3}{17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{2 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol NH}_3} = 1,18 \cdot 10^5 \text{ mol O}_2$$

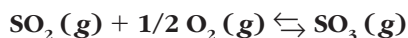
Puesto que el enunciado no indica las condiciones de presión y temperatura, supondremos condiciones normales. Por tanto, el volumen de O_2 será:

$$1,18 \cdot 10^5 \text{ mol} \times \frac{22,4 \text{ L}}{1 \text{ mol}} = 2,64 \cdot 10^6 \text{ L O}_2$$

Que, teniendo en cuenta la composición volumétrica del aire, requerirán:

$$\frac{21 \text{ L O}_2}{100 \text{ L aire}} = \frac{2,64 \cdot 10^6}{V} ; V = 1,26 \cdot 10^7 \text{ L aire}$$

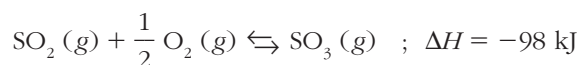
15. Conociendo la entalpía de la reacción:



$$\Delta H = -98 \text{ kJ/mol}$$

Indica cómo influyen en el proceso la variación de la presión y de la temperatura.

El equilibrio:

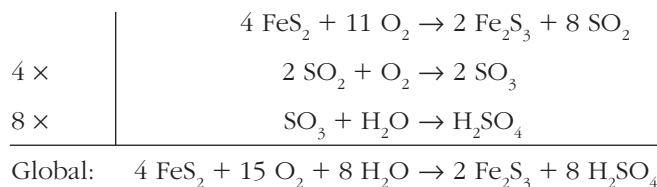


es un proceso exotérmico que transcurre con disminución en el número de moles o de moléculas.

Por tanto, si queremos aumentar el rendimiento en la formación de productos, el proceso debe tener lugar a bajas temperaturas y altas presiones (principio de Le Châtelier). Si, por el contrario, lo que interesa son los reactivos, deberemos trabajar a altas temperaturas y bajas presiones.

16. Calcula la cantidad de ácido sulfúrico que se puede conseguir en el proceso industrial de obtención de esta sustancia a partir de una tonelada de pirita (que tiene un 75% de FeS_2), si el rendimiento del proceso global es del 80%.

Las etapas de obtención del ácido sulfúrico por el método de contacto partiendo de pirita son:



La ecuación global ajustada nos indica que de H_2SO_4 se obtiene doble cantidad (en moles) que la que hubiese de FeS_2 . De pirita pura hay:

$$10^6 \text{ g} \times \frac{75}{100} = 7,5 \cdot 10^5 \text{ g}$$

que equivalen a:

$$7,5 \cdot 10^5 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{119,85 \text{ g}} = 6258 \text{ moles FeS}_2$$

Si el rendimiento fuese del 100%, se obtendrían:

$$6258 \text{ mol FeS}_2 \times \frac{2 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol FeS}_2} = 12516 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

pero como solo es del 80%, se formarán:

$$12516 \times \frac{80}{100} = 10013 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

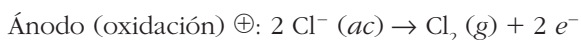
Si queremos expresarlo en masa, será:

$$10013 \times \frac{98 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 981,3 \text{ kg H}_2\text{SO}_4$$

17. Expón brevemente cómo se produce el cloro en la industria.

Se obtiene por electrólisis de una disolución acuosa de cloruro de sodio. (Además, en el cátodo se produce hidróxido de sodio).

La reacción es:



18. En el laboratorio, el cloro se puede obtener fácilmente por reacción entre el ácido clorhídrico y el dióxido de manganeso según la reacción:



a) Ajusta la reacción por el método del ion-electrón.

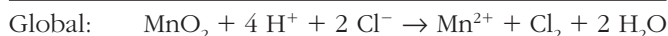
b) Calcula el volumen de cloro que se desprenderá si las condiciones de reacción son 15 °C y 720 mmHg, cuando reaccionen 10 g de MnO₂ con la cantidad suficiente de HCl.

c) ¿Por qué en la industria no se sigue este método de obtención?

a) La reacción sin ajustar es:



La especie oxidante es el dióxido de manganeso, y la reductora, los iones cloruro que suministra el HCl. Tenemos:



La ecuación molecular ajustada es:



b) Como la masa molar del MnO₂ es 86,94 g/mol, los 10 g equivalen a:

$$10 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{86,94 \text{ g}} = 0,12 \text{ mol MnO}_2$$

que, según la ecuación molecular ajustada, proporcionarán igual cantidad de Cl_2 . Suponiendo un comportamiento ideal, 0,12 moles de Cl_2 ocupan un volumen de:

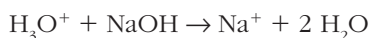
$$\frac{720}{760} \text{ atm} \times V \text{ L} = 0,12 \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 15) \text{ K}$$

de donde: $V = 3 \text{ L}$ de Cl_2

c) Principalmente porque las materias primas son más caras (y difíciles de manejar ya que hay un ácido) que si utilizamos NaCl (su electrólisis conduce a Cl_2).

19. Una planta química produce al día 50 000 L de aguas residuales con pH = 2. ¿Qué masa de hidróxido de sodio es necesaria para neutralizar dicha cantidad de agua?

La reacción de neutralización sería:



Si el agua residual tiene $\text{pH} = 2$, será: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ M}$

Es decir, cada litro de agua residual contiene 0,01 mol de iones H_3O^+ , luego:

$$0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 50\,000 \text{ L} = 500 \text{ mol } \text{H}_3\text{O}^+$$

que, según la ecuación ajustada, necesitarán igual cantidad de NaOH . Como la masa molar de NaOH es 40 g/mol, tendremos:

$$500 \text{ mol } \text{NaOH} \times 40 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 20\,000 \text{ g (20 kg) } \text{NaOH}$$

20. El método Solvay, para obtener sosa, se suele poner como ejemplo de proceso industrial económico. ¿A qué crees que es debido?

A que las etapas de reciclado permiten reutilizar todos los subproductos que se van formando en cada una de las etapas anteriores.

21. El proceso global del método Solvay queda reflejado en la siguiente ecuación química:



Suponiendo un rendimiento del 35%, calcula la masa de cloruro de sodio necesaria para obtener 1 t de carbonato sódico.

La ecuación ajustada es:



y nos indica que cada mol de Na_2CO_3 necesita doble cantidad de NaCl . Como la masa molar del carbonato de sodio es 106 g/mol, 1 t equivale a:

$$10^6 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{106 \text{ g}} = 9\,434 \text{ mol}$$

Si el rendimiento fuese del 100%, esta cantidad obligaría a utilizar $9\,434 \times 2 = 18\,868$ mol de NaCl , pero como el rendimiento es del 35%, hace falta “poner” más:

$$\frac{100 \text{ mol}}{35 \text{ mol}} = \frac{x}{18\,868 \text{ mol}} ; x = 53\,909 \text{ mol } \text{NaCl}$$

Dicha cantidad equivale en gramos a:

$$53\,909 \text{ mol} \times 58,45 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 3\,150\,981 \text{ g}$$

o bien, 3 151 kg.

22. Indica las etapas de tratamiento del petróleo y explica, brevemente, en qué consiste cada una de ellas.

Las etapas son: *a)* fraccionamiento, *b)* craqueo, *c)* craqueo catalítico y *d)* refino. Consúltese el libro de texto para ver en qué consiste cada una.

Procesos tecnológicos

23. Expón brevemente la diferencia entre metalurgia y siderurgia.

La metalurgia es la ciencia de la extracción de los metales a partir de sus minerales. Si el metal que se desea obtener es hierro, la ciencia se denomina siderurgia.

24. Define brevemente los siguientes conceptos: a) mena; b) ganga; c) tostación; d) calcinación; e) aluminotermia.

a) Mena: Mineral cuya concentración en el metal deseado es suficiente para que su extracción sea rentable.

b) Ganga: Parte de la mena que no tiene interés.

c) Tostación: Proceso químico que consiste en calentar un mineral para convertirlo en óxido.

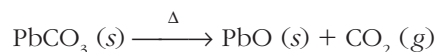
d) Calcinación. Proceso químico mediante el cual, y por calefacción intensa, se descomponen algunos minerales, generalmente carbonato.

e) Aluminotermia: Es un proceso de reducción donde el reductor es aluminio.

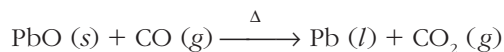
25. La cerusita es un mineral formado por carbonato de plomo (II). Escribe las reacciones correspondientes de calcinación y reducción que permiten obtener el metal puro. Calcula la masa de cerusita, al 45% de riqueza en carbonato, necesaria para conseguir 500 kg de plomo, si el rendimiento del proceso es del 60%.

Etapas:

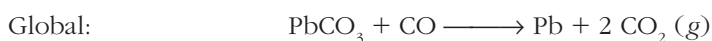
a) Calcinación:



b) Reducción:



que podemos sintetizar en:



Como la masa molar del Pb es 207,2 g/mol, los 500 kg ($500 \cdot 10^3$ g) equivalen a:

$$500 \cdot 10^3 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{207,2 \text{ g}} = 2413 \text{ mol Pb}$$

que, si el rendimiento fuese del 100%, requerirán igual cantidad de PbCO_3 . Como el rendimiento es menor, hace falta más cantidad de carbonato. En concreto:

$$\frac{100 \text{ mol}}{60 \text{ mol}} = \frac{x}{2413 \text{ mol}} ; x = 4022 \text{ mol PbCO}_3$$

En masa, esta cantidad equivale a:

$$4022 \text{ mol} \times 267,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,075 \cdot 10^6 \text{ g PbCO}_3$$

Pero como la cerusita solo tiene un 45% de riqueza en carbonato, se necesitará:

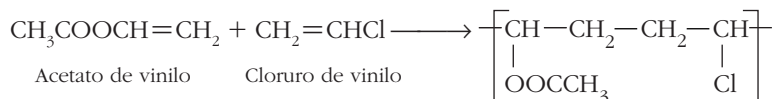
$$\frac{100 \text{ g mineral}}{45 \text{ g PbCO}_3} = \frac{y}{1,075 \cdot 10^6} ; y = 2,39 \cdot 10^6 \text{ g cerusita}$$

26. Define brevemente los siguientes conceptos: a) polímero de condensación; b) homopolímero; c) copolímero; d) polimerización por reacción en cadena; e) elastómero; f) vulcanización.

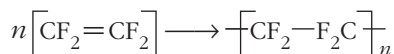
- a) *Polímero de condensación*: Es aquel que resulta de ir incorporando a la cadena principal nuevos monómeros, y eliminando en cada paso una molécula más pequeña, generalmente agua.
- b) *Homopolímero*: Polímero formado por un solo tipo de monómero.
- c) *Copolímero*: Polímero formado por más de un tipo de monómero.
- d) *Polimerización por reacción en cadena*: Es un mecanismo que tiene lugar en la polimerización de adición que suele contar de tres etapas: iniciación, propagación de la cadena y terminación.
- e) *Elastómero*: Polímero capaz de deformarse y recuperar su forma inicial.
- f) *Vulcanización*: Proceso por el cual se añade azufre a las cadenas poliméricas del caucho, mejorando así algunas de sus propiedades físicas.

27. Los suelos de plástico suelen estar hechos de un copolímero de acetato de vinilo y cloruro de vinilo. Escribe la reacción del proceso.

La reacción de polimerización es:

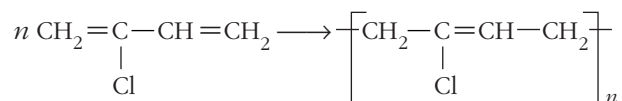


28. El teflón, nombre comercial del politetrafluoroetileno, es un polímero utilizado como revestimiento antiadherente en utensilios de cocina. Escribe la reacción de polimerización a partir de su monómero, el 1,1,2,2-tetrafluoroeteno.



29. Escribe la reacción de formación del polímero de adición del 2-cloro-1,3-butadieno.

La reacción de polimerización es:



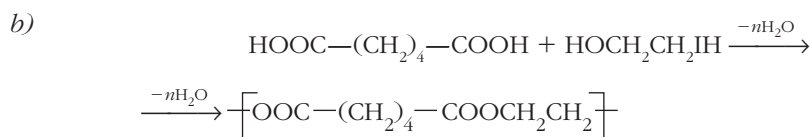
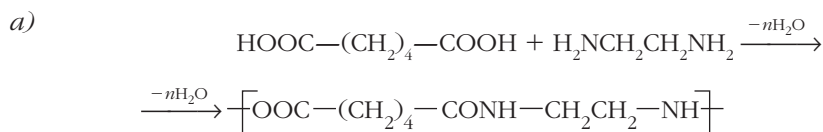
30. Indica la diferencia entre un poliéster y una poliamida. ¿Son polímeros de adición o de condensación?

Ambos son polímeros de condensación. Pero un poliéster se obtiene a partir de un ácido y un alcohol; y la poliamida, a partir de un ácido y una amina.

31. Escribe la estructura del polímero resultante que se obtiene a partir de:

a) ácido hexanodioico + 1,2-etanodiamina

b) ácido hexanodioico + 1,2-etanodiol



Industria química y medio ambiente

32. Los óxidos de nitrógeno, denominados genéricamente como NO_x, son agentes contaminantes. Menciona en qué procesos de los estudiados se emite alguno de estos gases.

En primer lugar, en las combustiones. Como en estos procesos se utiliza aire en lugar de oxígeno puro, entre otros productos se forma óxido nítrico, NO, que posteriormente se oxida a dióxido de nitrógeno, NO₂.

Además, el NO se forma en el método Ostwald de fabricación de ácido nítrico, aunque es una sustancia que se reutiliza, por lo que, en principio, no se emite a la atmósfera.

33. ¿Qué es el desarrollo sostenible? ¿Por qué se ha planteado en esta época histórica?

Es el desarrollo que tiene en cuenta las necesidades actuales de la sociedad, pero sin comprometer las necesidades de las generaciones venideras.

Este concepto, propio de nuestra época, surge porque el desarrollo tecnológico e industrial de nuestra sociedad está sobreexplotando los recursos naturales de los que disponemos. De aquí la necesidad de llegar a un equilibrio entre el desarrollo y el mantenimiento de los recursos (y del medio ambiente).

34. Explica brevemente en qué consiste el efecto invernadero. ¿Qué gases lo producen? ¿Qué es el efecto invernadero anómalo o realzado?

La atmósfera, entre otros efectos, es la responsable del mantenimiento de una temperatura moderada y estable en la superficie del planeta. Para ello, una serie de gases, principalmente dióxido de carbono y vapor de agua, retienen parte de la energía que nos llega del Sol en forma de radiación. Estos gases actúan igual que un invernadero, permitiendo el paso de radiación IR de onda corta y emitiendo radiación IR de onda larga.

La diferencia de energía se invierte en calentar el invernadero o, en nuestro caso, la superficie de la Tierra.

Este es el llamado **efecto invernadero natural**, imprescindible para la vida.

Sin embargo, un exceso de CO₂ en la atmósfera, hace que se “retenga” demasiada radiación con el consiguiente aumento de la temperatura, claramente perjudicial. Sería el **efecto invernadero anómalo**.

35. Documentate sobre el origen del ozono troposférico.

La **troposfera** es la parte de la atmósfera más cercana a la superficie de la Tierra, y, por tanto, donde tienen lugar todos los procesos vitales.

Entonces, y de una forma muy resumida, podemos decir que el ozono, al ser un gas relativamente tóxico, es un contaminante en dicha zona.

El ozono no es un gas que se emita directamente por un determinado foco contaminante, sino que se forma a partir de otros contaminantes (óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos) en presencia de radiación solar, por intrusiones del ozono estratosférico o por las descargas eléctricas de una tormenta.

36. a) Explica en qué consiste el fenómeno denominado lluvia ácida. b) ¿Un agua de lluvia con pH ligeramente ácido, por ejemplo, 6,0, se considera que es ácida? ¿Por qué?

a) Fenómeno por el cual la presencia de óxidos de azufre y de nitrógeno en el agua de lluvia originan que esta tenga un pH inferior a su valor natural (del orden de 5,5-6).

b) No. La razón es que en la atmósfera hay CO₂, un gas con características ácidas, y que al encontrarse de forma natural en el agua de lluvia, hace que esta tenga un pH ligeramente inferior a 7.

37. El ozono es considerado un contaminante en el aire que respiramos y se forma según la ecuación:



Indica cuáles deben ser las condiciones de presión y temperatura para minimizar la formación de este compuesto.

El equilibrio:



es un proceso que transcurre en fase gaseosa, con una disminución en el número de moles (o de moléculas) y que necesita calor (es endotérmico).

Por tanto, y según el principio de Le Châtelier, el proceso inverso, que sería el “favorable” en este caso, tendrá lugar a bajas temperaturas y si disminuimos la presión.

38. Busca en la bibliografía qué son las dioxinas, cómo se generan y qué efectos nocivos tienen.

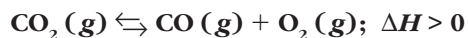
Brevemente, podemos decir que las **dioxinas** son compuestos aromáticos con átomos de cloro incorporados a los anillos bencénicos (sustitución de H por Cl).

Las dioxinas constituyen un contaminante ambiental que se produce en algunas industrias cuando tienen lugar actividades de combustión.

También se origina en los procesos de reciclado a altas temperaturas de algunos plásticos.

Aunque sus efectos sobre la salud de los seres humanos no están muy desarrollados, las dioxinas son sustancias altamente tóxicas que pueden provocar numerosos efectos sobre el organismo: alteraciones cutáneas, cefaleas intensas, y numerosos trastornos enzimáticos y neurológicos.

39. El CO_2 se descompone según la ecuación:



¿Sería un buen método para obtener oxígeno y, además, eliminar el exceso de CO_2 de la atmósfera? ¿Por qué?

No, porque se formaría también monóxido de carbono, CO, gas muy tóxico.