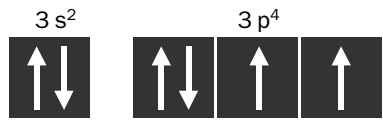



1 Estructura de la materia

1. Indica el significado de los cuatro números cuánticos y sus valores para un electrón que se encuentra:
 - a) en el subnivel 4d.
 - b) en el subnivel 5f.
2. Un elemento tiene de número atómico 26 y de número másico 56.
 - a) Calcula el número de partículas subatómicas de cada tipo existentes.
 - b) Establece su configuración electrónica.
3. De los siguientes subniveles energéticos, indica cuáles no existen: 2p, 1p, 5s, 3f, 4f.
Razona la respuesta mediante la teoría cuántica del átomo.
4. Indica el número de electrones desapareados que existen en los siguientes átomos.
 - a) Magnesio ($Z = 12$).
 - b) Azufre ($Z = 16$).
 - c) Kriptón ($Z = 36$).
 - d) Fósforo ($Z = 15$).
5. De acuerdo con la teoría atómica de Bohr, calcula para el átomo de hidrógeno la diferencia de energía entre los niveles tercero y cuarto.
Dato: $R_H = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$.
6. Un elemento tiene de número atómico 6 y de número másico 12 y otro posee el mismo número atómico pero el másico vale 14. Razona la relación que existe entre ambos.

7. Discute la veracidad de las siguientes afirmaciones.
- a) No es posible que exista un átomo con la siguiente configuración electrónica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$.
 - b) Dos electrones de un mismo átomo deben diferenciarse al menos por uno de sus cuatro números cuánticos.
 - c) Es lo mismo una órbita que un orbital.
8. A partir de los números cuánticos, deduce el número máximo de electrones que pueden tener los orbitales:
- a) 2p.
 - b) 3d.
9. Calcula la energía necesaria para obtener la tercera línea de la serie Balmer.
Dato. $R_H = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$.
10. Según el modelo atómico de Bohr la energía está cuantizada, y el electrón, cuando gira en las órbitas estacionarias, no intercambia energía. ¿Cómo logra absorber o emitir energía?
11. Calcula la frecuencia máxima de una radiación absorbida por un átomo de hidrógeno para que produzca una excitación del átomo pero sin llegar a ionizarlo.
Dato. $R_H = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$.
12. El átomo de un elemento posee de número másico 40 y su configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$. Calcula su número de protones, electrones y neutrones.

Solucionario

- Los números cuánticos que determinan un electrón son cuatro:
 - Número cuántico principal (n). Indica el nivel energético al que pertenece el electrón. Toma valores 1, 2, 3...
 - Número cuántico secundario o azimutal (l). Junto con n determina el subnivel energético donde esta el electrón. Toma valores 1, 2, 3... $n - 1$.
 - Número cuántico magnético (m_l). Establece direcciones privilegiadas en el espacio y, junto con n y l , define los orbitales. Toma los valores $\{-l, -(l - 1) \dots 0 \dots (l - 1), +l\}$
 - Número cuántico espín (m_s). Indica orientaciones del momento angular del electrón. Toma valores $+1/2$ y $-1/2$.
 - El subnivel 4d solo tiene definidos los números cuánticos $n = 4$ y $l = 2$. Los electrones de este subnivel solo tienen en común esos números cuánticos y difieren en m_l y m_s .
 - El subnivel 5f solo tiene definidos los números cuánticos $n = 5$ y $l = 3$. Los electrones de este subnivel solo tienen en común esos números cuánticos y difieren en m_l y m_s .
- La solución es la siguiente:
 - $Z =$ número de protones = 26. Como se trata de un átomo neutro, número de electrones = 26.
Número de neutrones = $A - Z = 56 - 26 = 30$
 - Siguiendo el diagrama de Möller, se van llenando los subniveles de menor a mayor energía:
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$
- En el subnivel 2p, $n = 2$ y $l = 1$. El subnivel existe.
 - En el subnivel 1p, $n = 1$ y $l = 1$, lo que no es posible.
 - En el subnivel 5s, $n = 5$ y $l = 0$. Es posible.
 - En el subnivel 3f, $n = 3$ y $l = 3$. No es posible.
 - En el subnivel 4f, $n = 4$ y $l = 3$. Es posible.
- Para ello primero se establece la configuración electrónica. Se van llenando los orbitales existentes empleando la regla de Aufbau, principio de exclusión de Pauli y regla de Hund.
 - Mg ($Z = 12$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. No existen electrones desapareados, ya que en el orbital s solo puede haber dos electrones.
 - S ($Z = 16$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Existen dos electrones desapareados, pues los orbitales degenerados primero se semioocupan y luego se llenan (regla de Hund).
 $1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^6 \quad 3s^2 \quad 3p^4$

 - Kr ($Z = 36$). Se trata de un gas noble con sus orbitales llenos. No posee ningún electrón desapareado.
 - P ($Z = 15$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Posee tres electrones desapareados, ya que un orbital p puede tener como máximo seis electrones.
 $1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^6 \quad 3s^2 \quad 3p^3$

- $E = R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = 2,18 \cdot 10^{-18} \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} \right) = 1,06 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
- Se trata de isótopos, ya que al poseer el mismo número atómico es el mismo elemento pero con diferente número másico.
 X: $Z = 6$; número de neutrones = $12 - 6 = 6$.
 Y: $Z = 6$, número de neutrones = $14 - 6 = 8$.

7. Las afirmaciones son:

- a) Falsa. Se trata únicamente de un átomo en estado excitado. El electrón, que en estado fundamental estaría en el orbital 4s, ha saltado al orbital 3d debido a que el átomo ha absorbido la energía necesaria.
- b) Verdadera. De lo contrario se violaría el principio de exclusión de Pauli.
- c) Falsa. El concepto de órbita lo introdujo Bohr y es la trayectoria que sigue el electrón al moverse alrededor del núcleo. Posteriormente, la mecánica cuántica introdujo el concepto de orbital como la zona del espacio en la que es más probable encontrar al electrón.

8. Teniendo en cuenta el principio de exclusión de Pauli:

a) 2p: $n = 2$; $l = 1$; $m_l = -1$; $m_s = \{1/2, -1/2\}$ (2 electrones)

$m_l = 0$; $m_s = \{1/2, -1/2\}$ (2 electrones)

$m_l = +1$; $m_s = \{1/2, -1/2\}$ (2 electrones)

Total: 6 electrones

b) 3d: $n = 3$; $l = 2$; $m_l = -2$; $m_s = \{1/2, -1/2\}$ (2 electrones)

$m_l = -1$; $m_s = \{1/2, -1/2\}$ (2 electrones)

$m_l = 0$; $m_s = \{1/2, -1/2\}$ (2 electrones)

$m_l = +1$; $m_s = \{1/2, -1/2\}$ (2 electrones)

$m_l = +2$; $m_s = \{1/2, -1/2\}$ (2 electrones)

Total: 10 electrones

9. La serie Balmer implica el paso de un electrón desde niveles energéticos con $n_2 > 2$ a niveles con $n_1 = 2$. Como es la tercera línea, $n_2 = 5$. Así:

$$E = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = 2,18 \cdot 10^{-18} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{5^2} \right) = 4,58 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

10. Por definición, una órbita estacionaria es aquella en la que, al moverse el electrón, no absorbe ni emite energía. Sin embargo, el átomo puede intercambiar energía con el exterior cuando el electrón pasa de unos niveles energéticos a otros. De modo que, si pasa de una órbita externa a otra más interna, cede energía, y viceversa, la absorbe si pasa de una órbita interna a otra más externa.

11. Para que el átomo se ionice, el nivel n_2 (nivel energético de llegada) será el infinito.

$$E = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = 2,18 \cdot 10^{-18} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

$$E = h\nu \Rightarrow \nu = \frac{E}{h} = \frac{2,18 \cdot 10^{-18} \text{ (J)}}{6,62 \cdot 10^{-34} \text{ (Js)}} = 3,3 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$$

Si la frecuencia es igual o mayor a la calculada, el átomo perderá su electrón y se ionizará.

12. Los superíndices de los orbitales son los electrones que existen en cada nivel. Así, este elemento posee:

$$n.^\circ \text{ electrones} = 2 + 2 + 6 + 2 + 6 + 2 = 20$$

Al tratarse de un átomo neutro, el número de electrones es igual que el de protones:

$$n.^\circ \text{ protones} = 20 = Z; n.^\circ \text{ neutrones} = A - Z = 40 - 20 = 20$$

1

Estructura de la materia

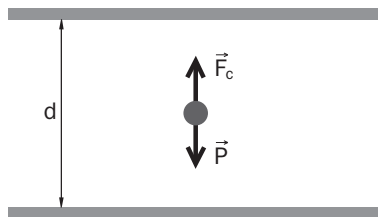
EJERCICIOS PROPUESTOS

1.1 ¿Son los electrones partículas elementales? ¿Por qué?

Sí, porque no tienen estructura interna, es decir, no están formados por otras partículas.

1.2 Explica cómo llegó Millikan a calcular la carga exacta del electrón. Para ello puedes informarte en el vídeo que aparece en la dirección de internet: www.e-sm.net/q2bach03.

Millikan pulverizó aceite en el interior de un campo eléctrico. Manipuló las placas hasta que la gota de aceite quedaba en suspensión, cumpliéndose:



$$F_e = P$$

$$qE = mg$$

$$\frac{qV}{d} = mg \Rightarrow \frac{q}{m} = \frac{gd}{V}$$

Repetió el experimento con distintas gotas y comprobó que todas ellas eran múltiplos de una cantidad mínima que era la carga del electrón ($q_e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$).

1.3 El isótopo yodo-131 es ampliamente utilizado en medicina. Sabiendo que su número atómico es 53, representa un átomo de dicho isótopo e indica razonadamente el número de nucleones que lo forman.

La representación del átomo es ${}^{131}_{53}\text{I}$. El número de protones es $Z = 53$; el número de nucleones es $A = 131$; el número de neutrones es $n = A - Z = 78$.

1.4 Un átomo de calcio posee 20 electrones y 20 neutrones.

a) Simboliza un átomo de dicho elemento.

b) Propón un posible isótopo del mismo.

a) En este caso, al ser un átomo neutro, $Z = 20$ y $A = 20 + 20 = 40$. Por tanto, la representación es ${}^{40}_{20}\text{Ca}$.

b) Debe tener distinto número de neutrones, por ejemplo, ${}^{39}_{20}\text{Ca}$.

1.5 Discute la veracidad de la siguiente afirmación: "El número de electrones emitidos por efecto fotoeléctrico es independiente de la intensidad de la radiación incidente".

Falso. Si la energía de la radiación incidente es mayor que un valor umbral, existe emisión de electrones y su número depende de la intensidad de la radiación incidente.

1.6 Si la energía necesaria para extraer un electrón al sodio es de $3,7 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, calcula la frecuencia mínima que debe tener un fotón para que produzca el efecto fotoeléctrico. ¿Con qué velocidad saldrá el electrón si el fotón posee una energía de $8,00 \cdot 10^{-19} \text{ J}$?

La frecuencia mínima es:

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{3,7 \cdot 10^{-19} \text{ (J)}}{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ (Js)}} = 5,6 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

Para calcular la velocidad del electrón aplicamos la ecuación de Einstein para el efecto fotoeléctrico:

$$E = W_{\text{extracción}} + E_c$$

$$E_c = E - W_{\text{extracción}} = 8,00 \cdot 10^{-19} \text{ (J)} - 3,7 \cdot 10^{-19} \text{ (J)} = 4,3 \cdot 10^{-19} \text{ (J)}$$

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2E_c}{m}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 4,3 \cdot 10^{-19} \text{ (J)}}{9,109 \cdot 10^{-31} \text{ (kg)}}} = 9,72 \cdot 10^5 \text{ ms}^{-1} = 972 \text{ km s}^{-1}$$

- 1.7 Conforme al modelo atómico de Bohr, ¿qué relación existe entre los radios de la tercera y primera órbitas?**

Como el radio de las órbitas cumple la expresión: $r = a_0 n^2$,

$$\left. \begin{array}{l} \text{para la tercera órbita } n=3 \rightarrow r_3 = 9a_0 \\ \text{para la primera órbita } n=1 \rightarrow r_1 = a_0 \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{r_3}{r_1} = 9$$

Por tanto, el radio de la tercera órbita es nueve veces el radio de la primera.

- 1.8 Las clorofilas a y b de las plantas absorben sobre todo luz de las zonas roja y azul y reflejan la luz verde, lo que explica que la mayoría de las plantas sean de color verde.**

¿Cuál es la energía y frecuencia de una radiación de longitud de onda 425 nm absorbida por la clorofila a?

La energía de esta radiación es:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ (Js)} \cdot 3,00 \cdot 10^8 \text{ (ms}^{-1}\text{)}}{425 \cdot 10^{-9} \text{ (m)}} = 4,68 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Le corresponde una frecuencia:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3,00 \cdot 10^8 \text{ (ms}^{-1}\text{)}}{425 \cdot 10^{-9} \text{ (m)}} = 7,06 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

- 1.9 Calcula la longitud de la onda de De Broglie asociada a una persona de 70 kg que se desplaza en un coche a 120 km h⁻¹. Compárala con la asociada a un electrón que se mueve a la misma velocidad.**

Aplicando la ecuación de Louis de Broglie, tenemos:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ (Js)}}{70 \text{ (kg)} \cdot \frac{120 \cdot 10^3}{3600} \text{ (ms}^{-1}\text{)}} = 2,84 \cdot 10^{-37} \text{ m}$$

La longitud de onda asociada a la persona es tan pequeña que es inapreciable; sin embargo, para el electrón:

$$\lambda_e = \frac{h}{m_e v} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ (Js)}}{9,109 \cdot 10^{-31} \text{ (kg)} \cdot \frac{120 \cdot 10^3}{3600} \text{ (ms}^{-1}\text{)}} = 2,18 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

Es decir, la onda asociada al electrón en movimiento sí es significativa.

- 1.10 La naturaleza ondulatoria del electrón se pone de manifiesto en los microscopios electrónicos. ¿A qué es debido el mayor poder de resolución de estos frente a los microscopios ópticos convencionales?**

La óptica establece que no se pueden obtener imágenes de objetos cuyo tamaño sea menor a la mitad de la longitud de onda de la onda empleada para su observación. Como la longitud de onda del electrón es muy inferior a la del fotón, se podrán apreciar objetos mucho menores.

El microscopio electrónico permite alcanzar hasta 500 000 aumentos frente a los 1000 de los mejores microscopios ópticos.

- 1.11 Un electrón de un átomo de fósforo está situado en un orbital caracterizado por los números cuánticos:**

$$\{n = 4, l = 2, m_l = -2\}$$

¿A qué subnivel energético pertenece?

Como $n = 4$ y $l = 2$, el electrón pertenece al subnivel 4d.

- 1.12 ¿Cuántos orbitales de tipo f existen en un mismo subnivel? Razona tu respuesta.**

Para un orbital de tipo f, $l = 3$. Como el número de orbitales en un subnivel es igual a $(2l + 1)$, habrá $2 \cdot 3 + 1 = 7$ orbitales.

1.13 Indica si son verdaderas o falsas las afirmaciones.

- a) **El tercer nivel energético posee orbitales tipo f.**
 b) **Un electrón que se encuentra en un orbital del subnivel 2p puede estar caracterizado por los números cuánticos (2, 1, -1, -1/2).**
 c) **Todos los orbitales de un mismo valor de n poseen la misma energía.**
- a) Falso. Un orbital de tipo f se caracteriza por tener $l = 3$. En el tercer nivel de energía, $n = 3$, por tanto, los posibles valores que puede tomar l son 0, 1 y 2 (desde 0 hasta $n - 1$) y se corresponden con orbitales de tipo s, p y d, respectivamente.
 b) Verdadero. Teniendo en cuenta que para $n = 2$ e $l = 1$ (subnivel 2p), los posibles valores de los números cuánticos m_l y m_s son: $m_l = -1, 0, 1$, y $m_s = +1/2, -1/2$.
 c) Falso. Solo es verdadero si se trata del átomo de hidrógeno.

1.14 Razona la veracidad de la siguiente afirmación: "Para cualquier átomo, un orbital 4s posee mayor energía que uno 3d".

Falso. Si se observa la gráfica (energía de orbitales y número atómico) de la página 19, se advierte que para ciertos valores de Z existe inversión en los niveles energéticos de los orbitales 4s y 3d.

1.15 Ordena razonadamente los siguientes orbitales por energías decrecientes: 2p, 1s, 3d, 4f, 4p, 5s.

Para átomos polielectrónicos la energía de los orbitales aumenta con el valor de $n + l$. Para aquellos con el mismo valor de $n + l$, la energía aumenta con el valor de n .

$$\begin{array}{ll} 2p \rightarrow n = 2, l = 1 \rightarrow n + l = 3 & 4f \rightarrow n = 4, l = 3 \rightarrow n + l = 7 \\ 1s \rightarrow n = 1, l = 0 \rightarrow n + l = 1 & 4p \rightarrow n = 4, l = 1 \rightarrow n + l = 5 \\ 3d \rightarrow n = 3, l = 2 \rightarrow n + l = 5 & 5s \rightarrow n = 5, l = 0 \rightarrow n + l = 5 \end{array}$$

El orden de los orbitales por energías decrecientes es: $4f > 5s > 4p > 3d > 2p > 1s$

1.16 Un isótopo del tecnecio que posee un número másico $A = 99$ se emplea como contraste en la realización de gammagrafías óseas. Su número atómico es $Z = 43$.

- a) **Representa un átomo de dicho isótopo.**
 b) **Establece su configuración electrónica.**
- a) La representación del átomo es ${}^{99}_{43}\text{Tc}$.
 b) La configuración electrónica del Tc ($Z = 43$) es: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^5$, o bien, $[\text{Kr}] 5s^2 4d^5$.

1.17 Basándote en el principio de exclusión de Pauli, razona el número máximo de electrones que puede albergar un orbital de tipo f.

El principio de exclusión de Pauli establece que en un átomo no puede haber dos electrones con sus cuatro números cuánticos iguales. Por tanto, un orbital de tipo f (o de cualquier otro tipo) puede albergar un máximo de dos electrones con espines antiparalelos.

1.18 Escribe la configuración electrónica de los átomos de cobre, molibdeno y manganeso siguiendo las reglas habituales. Comprueba si son correctas empleando la siguiente dirección de internet: www.e-sm.net/q2bach04.

En caso de que exista discrepancia entre la configuración formada y la real, intenta explicarla.

Siguiendo las reglas habituales, las configuraciones electrónicas de estos elementos serían:

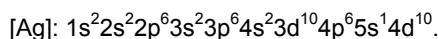
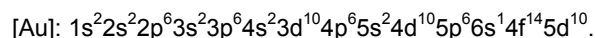
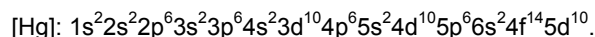
$$\begin{array}{l} - \text{Cu } (Z = 29): 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9 \\ - \text{Mo } (Z = 42): 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^4 \\ - \text{Mn } (Z = 25): 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5 \end{array}$$

Sus configuraciones reales son las siguientes:

$$\begin{array}{l} - \text{Cu } (Z = 29): 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10} \\ - \text{Mo } (Z = 42): 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^5 \end{array}$$

A partir del escandio ($Z = 21$), los orbitales 3d se estabilizan frente a los 4s. Tener los subniveles llenos o semillenos, como ocurre en el Cu ($3d^{10}$) y en el Mo ($4d^5$), proporciona una situación más estable, por lo que sus configuraciones reales no coinciden con las propuestas. Por otro lado, el Mn tiene el subnivel 3d semilleno, es decir, se encuentra en una situación estable que coincide con la real.

- 1.19 Antiguamente, el mercurio, que es el único metal líquido a temperatura ambiente, se utilizaba para separar el oro y la plata de una mezcla de minerales extraídos de las minas, ya que forma una amalgama con ellos, que posteriormente se puede deshacer calentando. Sabiendo que sus números atómicos son: $Z(\text{Hg}) = 80$, $Z(\text{Au}) = 79$ y $Z(\text{Ag}) = 47$, establece sus configuraciones electrónicas.



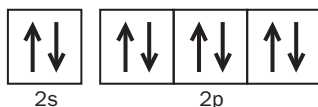
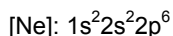
- 1.20 ¿Se podría determinar si una sustancia es diamagnética o paramagnética con una balanza magnética como la del margen? Explica tu respuesta.

Si utilizamos una balanza como la de la página, la sustancia será:

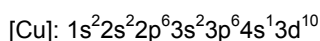
- Paramagnética, si es atraída por el imán y observamos una elevación del peso respecto al obtenido sin el imán.
- Diamagnética, si no es atraída por el imán (o si, incluso, es débilmente repelida por el mismo) y observamos un descenso del peso.

- 1.21 Justifica, basándote en los diagramas orbitales, cuáles de las siguientes sustancias son diamagnéticas: neón ($Z = 10$), cobre ($Z = 29$), ion fluoruro ($Z_{\text{F}} = 9$).

Las dos primeras sustancias son neutras, por lo que el número de electrones es igual al de protones. Sus configuraciones y los diagramas orbitales de su capa más externa son los siguientes:

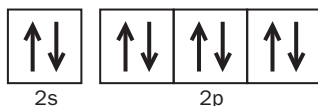
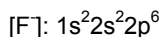


Es una sustancia diamagnética porque tiene todos sus electrones apareados.



No es una sustancia diamagnética, sino paramagnética, porque tiene un electrón desapareado.

El ion fluoruro tiene 10 electrones (uno más que el número de protones):



Es una sustancia diamagnética, porque tiene sus orbitales llenos con todos los electrones apareados.

EJERCICIOS Y PROBLEMAS

LAS PARTÍCULAS SUBATÓMICAS

1.22 Completa la siguiente tabla justificando cada valor.

Especie química	Z	A	N.º de electrones	N.º de protones	N.º de neutrones
K			19		20
${}^{56}_{26}\text{Fe}^{3+}$					
Nb		93	41		
I ⁻	53				74
Zn ²⁺			28		35

Dado que:

Número atómico (Z) = n.º de protones

Número másico (A) = n.º de protones (Z) + n.º de neutrones (N)

En un átomo neutro: n.º de electrones = n.º de protones

En un ion: n.º de electrones = n.º de protones – carga del ion

Se obtiene:

Especie química	Z	A	N.º de electrones	N.º de protones	N.º de neutrones
K	19	39	19	19	20
${}^{56}_{26}\text{Fe}^{3+}$	26	56	23	26	30
Nb	41	93	41	41	52
I ⁻	53	127	54	53	74
Zn ²⁺	30	65	28	30	35

1.23 Los elementos situados en tubos de vacío y sometidos a elevadas *ddp* emiten electrones (rayos catódicos).

Los restos positivos de estos elementos forman los rayos anódicos o canales, descubiertos por Goldstein. Señala cuál es la afirmación verdadera.

- Están formados por protones, lo que permitió el descubrimiento de dicha partícula subatómica.
- La composición de los rayos anódicos depende del gas encerrado en el tubo de descarga.
- Están formados por positrones (“electrones con carga positiva”).
- La carga eléctrica de los rayos catódicos y de los anódicos es idéntica.

La afirmación correcta es la b). Los rayos anódicos están formados por los restos positivos del gas encerrado en el tubo, generados al ionizarlo; puede ser solo un protón (H^+) u otros cationes (como, ${}^4_2\text{He}^{2+}$).

- 1.24 El elemento hidrógeno presenta tres isótopos estables: el protio ($A = 1$), el deuterio ($A = 2$) y el tritio ($A = 3$). Discute si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas.
- Todos los isótopos del hidrógeno poseen el mismo número atómico.
 - El hidrógeno es el elemento más ligero de los que se conocen. Todos sus átomos poseen un núcleo formado solamente por un nucleón.
 - El agua formada por deuterio se denomina “agua deuterada o pesada” y se emplea como moderador en los reactores nucleares de fisión.
 - El tritio se encuentra abundantemente en la superficie solar y es el combustible de algunas de las reacciones de fusión que tienen lugar en él.

Puedes consultar las direcciones de internet: www.e-sm.net/q2bach06 y www.e-sm.net/q2bach07.

- Verdadero. Todos los átomos de un elemento poseen el mismo número atómico.
- Falso. Aunque es cierto que es el elemento más ligero, afirmación es falsa porque el deuterio está formado por dos nucleones (1 protón y 1 neutrón) y el tritio por tres nucleones (1 protón y 2 neutrones).
- Verdadero. Se denomina “agua deuterada” o “agua pesada” porque está formada por dos átomos de deuterio (más pesado que el hidrógeno) y uno de oxígeno. Se utiliza como moderador en los reactores nucleares porque disminuye la velocidad de los neutrones liberados en la reacción de fisión y, de este modo, mantiene la reacción en cadena controlada.
- Verdadero. En las reacciones de fusión se parte de átomos ligeros y se obtienen átomos más pesados, perdiéndose una pequeña cantidad de materia que se transforma en una gran cantidad de energía. Un núcleo de deuterio se fusiona con otro de tritio y se obtiene un núcleo de helio, emitiendo un neutrón y la energía de fusión al medio.

- 1.25 Explica por qué cuando un átomo se transforma en un ion no varía su masa, y sí lo hace en las desintegraciones radiactivas. En estas últimas, ¿varía el tipo de elemento? ¿Qué opinaba E. Rutherford? ¿Y P. Curie?

Puedes buscar información en la dirección de internet: www.e-sm.net/q2bach08.

Al formarse un ion el átomo pierde electrones (catión) o los gana (anión). Los electrones se caracterizan por tener carga negativa y masa despreciable frente a los protones o los neutrones. Por tanto, los iones tendrán la misma masa que los átomos de los elementos de los que proceden.

En las desintegraciones radiactivas, la masa de las sustancias varía, debido a que pierden nucleones.

En 1902, Ernest Rutherford, ayudado por Frederick Soddy en el estudio de la radiactividad del torio, concluye que el fenómeno va acompañado de una desintegración del elemento. Este descubrimiento choca con el principio de indestructibilidad de la materia. Incluso Pierre Curie, que había comprobado la pérdida de masa de las sustancias radiactivas, creía que no existían cambios en la naturaleza de la materia y tardó 2 años en admitir las conclusiones de Ernest Rutherford.

NATURALEZA DUAL DE LA LUZ. ESPECTROS ATÓMICOS

- 1.26 Una lámpara de neón emite una radiación cuya longitud de onda es de 616 nm. ¿Podría esta radiación producir la emisión de fotoelectrones al incidir sobre una lámina de sodio?

Dato. Frecuencia umbral del sodio: $5,0 \cdot 10^9$ MHz.

Se producirá efecto fotoeléctrico si la energía de la radiación incidente es mayor que la energía umbral o trabajo de extracción. Como la energía y la frecuencia están directamente relacionadas ($E = h\nu$), se producirá efecto fotoeléctrico si la frecuencia de la radiación incidente es mayor que la frecuencia umbral.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3,00 \cdot 10^8 \text{ (ms}^{-1}\text{)}}{616 \cdot 10^{-9} \text{ (m)}} = 4,9 \cdot 10^{14} \text{ Hz} = 4,9 \cdot 10^8 \text{ MHz} < \nu_{\text{umbral}}$$

En este caso, no existe emisión de fotoelectrones ya que la frecuencia umbral es mayor que la frecuencia de la radiación incidente.

- 1.27** Un hongo encontrado en Chernóbil posee alta concentración de melanina. Este pigmento le permite absorber radiaciones UV, perjudiciales para las personas, y emplearlas en su propio beneficio. ¿Puede crecer el hongo si sobre él incide una radiación cuya longitud de onda varía entre 10^{-4} m y 10^4 Å? Razona la respuesta.

Si deseas más información sobre el hongo citado puedes consultar la siguiente dirección de internet:
www.e-sm.net/q2bach09

Dato. $1\text{Å} = 10^{-10}$ m

Las longitudes de onda varían entre:

$$\lambda_1 = 10^{-4} \text{ (m)} \cdot \frac{10^9 \text{ (nm)}}{1 \text{ (m)}} = 10^5 \text{ nm}$$

$$\lambda_2 = 10^4 \text{ (Å)} \cdot \frac{10^{-1} \text{ (nm)}}{1 \text{ (Å)}} = 10^3 \text{ nm}$$

Valores correspondientes a la zona IR del espectro electromagnético, por lo que no son útiles para el hongo.

- 1.28** Una radiación de 300 nm que incide sobre una lámina de cinc es capaz de provocar la emisión de electrones con una energía cinética de $9,9 \cdot 10^{-20}$ J. Determina la frecuencia y energía umbrales.

Dato. $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J s

Aplicando la ecuación de Einstein para el efecto fotoeléctrico:

$$E = w_{\text{extracción}} + E_c \Rightarrow h\nu = h\nu_0 + E_c \Rightarrow \frac{hc}{\lambda} = h\nu_0 + E_c$$

$$\frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ (Js)} \cdot 3,0 \cdot 10^8 \text{ (ms}^{-1}\text{)}}{300 \cdot 10^{-9} \text{ (m)}} = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ (Js)} \cdot \nu_0 + 9,9 \cdot 10^{-20} \text{ (J)} \Rightarrow \nu_0 = 8,5 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

$$E_{\text{umbral}} = w_{\text{extracción}} = h\nu_0 = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ (Js)} \cdot 8,5 \cdot 10^{14} \text{ (Hz)} = 5,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

- 1.29** La energía necesaria para extraer un mol de electrones de una superficie metálica de cesio es de $184 \cdot 10^3$ J. ¿A partir de qué frecuencia tendrá lugar el efecto fotoeléctrico?

Datos. $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J s; $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ electrón mol⁻¹

La energía necesaria para extraer un electrón es:

$$E = \frac{184 \cdot 10^3 \text{ (J)}}{1 \text{ (mol)}} \cdot \frac{1 \text{ (mol)}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ (electrones)}} = 3,05 \cdot 10^{-19} \text{ J electrón}^{-1}$$

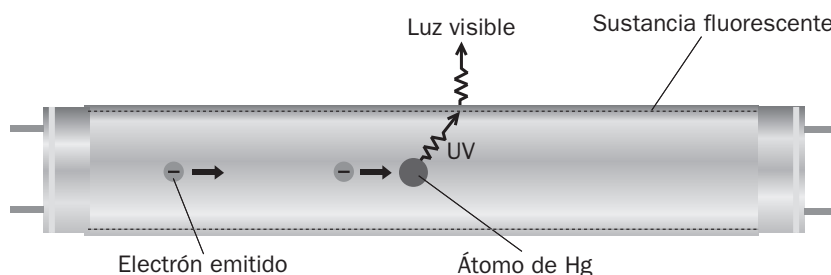
Por tanto, la frecuencia mínima para producir el efecto fotoeléctrico es:

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{3,05 \cdot 10^{-19} \text{ (J)}}{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ (Js)}} = 4,61 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

- 1.30 ¿Crees que los espectros atómicos de emisión permiten explicar el funcionamiento de los tubos fluorescentes? ¿A qué es debida su peligrosidad al romperse?

Busca información sobre los tubos fluorescentes en: www.e-sm.net/q2bach10.

Sí, los espectros atómicos de emisión permiten explicar el funcionamiento de los tubos fluorescentes. Al someter el tubo fluorescente a una determinada $d.d.p.$, los filamentos desprenden electrones que ionizan los átomos de argón que contiene el tubo y también excitan el mercurio en forma de vapor que hay en su interior. Una sustancia fluorescente que recubre el interior del tubo absorbe la radiación ultravioleta que emite el vapor de mercurio y la reemite en forma de luz visible (de menor energía). La luz emitida por el tubo tendrá distinta coloración según la sustancia fluorescente.



Su peligrosidad se debe no solo al vidrio que corta, sino también a la toxicidad del mercurio que se absorbe y que, debido a que el cuerpo no es capaz de eliminarlo, se almacena en el hígado y en los riñones.

- 1.31 El ozono absorbe radiaciones de longitudes de onda comprendidas entre 200 y 300 nm pertenecientes a la zona UV del espectro electromagnético. ¿Puede un fotón de energía $2,55 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ser absorbido por una molécula de ozono?

¿El agujero de la capa de ozono es realmente tal? Busca información en la dirección de internet: www.e-sm.net/q2bach011

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}; \quad \lambda = \frac{hc}{E}$$

$$\lambda_{\text{fotón}} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ (Js)} \cdot 3,00 \cdot 10^8 \text{ (ms}^{-1}\text{)}}{2,55 \cdot 10^{-19} \text{ (J)}} = 7,80 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 780 \text{ nm}$$

Como la longitud de onda de esta radiación es mayor que la necesaria (300 nm), esta radiación no es absorbida por el ozono y no es capaz de producir su destrucción.

No es un agujero, sino una zona de menor espesor.

MODELOS ATÓMICOS DE BOHR Y MECANOCUÁNTICO

1.32 El tenista Rafa Nadal lanza una pelota de tenis de 57 g con una velocidad de 160 km h⁻¹.

- ¿Cuál es la longitud de onda de De Broglie? ¿Puede detectarse dicha onda?
- Si la pelota tuviese el tamaño de una partícula subatómica, ¿se verían afectados los resultados del tenista?

Datos. $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$

$$a) \quad \lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ (Js)}}{57 \cdot 10^{-3} \text{ (kg)} \cdot \frac{160 \cdot 10^3}{3600} \text{ (ms}^{-1}\text{)}} = 2,62 \cdot 10^{-34} \text{ m} = 2,62 \cdot 10^{-25} \text{ nm}$$

Esta onda no se puede detectar, ya que su longitud de onda es muy inferior al tamaño de cualquier rendija que nos permitiese visualizar fenómenos de difracción o interferencia. Las rendijas o redes de dirección de menor tamaño oscilan alrededor de 1 Å.

- Sí, ya que ahora, por el principio de indeterminación de Heisenberg, Nadal no podría conocer a la vez la posición y la velocidad de la pelota con total precisión.

1.33 Una radiación verde monocromática de longitud de onda 570 nm incide sobre un átomo de hidrógeno.

- Calcula la energía de un fotón y de un mol de fotones.
- Compara esta energía con la de las transiciones electrónicas responsables de la primera y segunda líneas de Balmer.

Datos. $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ fotones mol}^{-1}$; $R_H = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$

$$a) \quad E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ (Js)} \cdot 3,00 \cdot 10^8 \text{ (ms}^{-1}\text{)}}{570 \cdot 10^{-9} \text{ (m)}} = 3,49 \cdot 10^{-19} \text{ J fotón}^{-1}$$

$$E_{\text{molar}} = \frac{3,49 \cdot 10^{-19} \text{ (J)}}{1 \text{ (fotón)}} \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ (fotones)}}{1 \text{ (mol)}} = 2,10 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1} = 2,10 \cdot 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- En la serie de Balmer la energía viene dada por la expresión:

$$\Delta E = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

Para la primera línea de la serie de Balmer $n_f = 3$ y para la segunda $n_f = 4$. Si aplicamos los valores en la ecuación, resulta:

$$\Delta E_{1^{\text{a}} \text{ línea}} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = 3,03 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\Delta E_{2^{\text{a}} \text{ línea}} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right) = 4,09 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Al comparar las energías, observamos que $\Delta E_{1^{\text{a}} \text{ línea}} < \Delta E_{\text{fotón}} < \Delta E_{2^{\text{a}} \text{ línea}}$.

1.34 Al someter electrones a una diferencia de potencial de $4 \cdot 10^4$ V se consigue acelerarlos hasta alcanzar una velocidad de $4,32 \cdot 10^6$ km h⁻¹.

- a) Calcula la longitud de onda de los electrones.
b) La imagen obtenida, ¿se verá en color? ¿Por qué?

Datos. $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J s, $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg

- a) Si aplicamos la ecuación de Louis de Broglie, resulta:

$$\lambda = \frac{h}{m v} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ (Js)}}{9,109 \cdot 10^{-31} \text{ (kg)} \cdot 4,32 \cdot 10^6 \cdot \frac{10^3}{3600} \text{ (ms}^{-1}\text{)}} = 6,06 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

- b) La imagen obtenida no se verá en color debido a que la zona visible del espectro en la que se aprecian los colores tiene longitudes de onda comprendidas entre 400 nm y 700 nm.

1.35 Calcula las longitudes de onda mínima y máxima de la serie Lyman.

La serie de Lyman comprende todas las transiciones electrónicas en las que el electrón cae desde un nivel superior hasta el fundamental ($n_i = 1$). Como la energía y la longitud de onda son inversamente proporcionales ($\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$), la radiación de menos energía es la de mayor longitud de onda (transición de la 2ª. órbita a la 1ª.).

$$v = \frac{c}{\lambda} = \frac{R_H}{h} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right) \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right)} \quad \lambda_{\text{máxima}} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ (Js)} \cdot 3,00 \cdot 10^8 \text{ (ms}^{-1}\text{)}}{2,18 \cdot 10^{-18} \text{ (J)} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right)} = 1,22 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

La radiación de menor longitud de onda es la de mayor energía, aquella que es capaz de ionizar al átomo.

$$\lambda_{\text{mínima}} = \frac{hc}{R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2} \right)} \quad \lambda_{\text{mínima}} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ (Js)} \cdot 3,00 \cdot 10^8 \text{ (ms}^{-1}\text{)}}{2,18 \cdot 10^{-18} \text{ (J)} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2} \right)} = 9,12 \cdot 10^{-8} \text{ m}$$

1.36 Razona si tiene sentido la siguiente pregunta: “¿Es el electrón una onda o una partícula?”. ¿Y si trasladamos la pregunta al mundo macroscópico, aplicándola, por ejemplo, a un coche?

La pregunta planteada no tiene sentido. El electrón posee una doble naturaleza comportándose a veces como onda (difracción de electrones) o como partícula (efecto fotoeléctrico), pero no es una onda o una partícula. Ambas palabras son dos formas distintas de nombrar una misma realidad, su doble naturaleza o comportamiento.

En el mundo macroscópico predomina una de sus dos naturalezas frente a la otra. El coche posee naturaleza corpuscular, ya que la onda que lleva asociada tiene una longitud de onda tan pequeña que es indetectable.

1.37 Calcula la energía necesaria para ionizar un átomo de hidrógeno que está en un estado excitado en el que el electrón se encuentra en $n = 5$. ¿Es esta energía igual a la necesaria para ionizar dicho átomo si está en su estado fundamental? Justifica tu respuesta numéricamente.

$$\Delta E = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) = 8,72 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

Si el átomo está en su estado fundamental, la energía para ionizarlo es mayor porque el electrón está inicialmente en el primer nivel de energía; su valor es:

$$\Delta E = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

1.38 La constante de Rydberg en unidades de energía tiene el valor $2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$. ¿Cuál es su valor en m^{-1} ?

Datos. $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$; $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Si comparamos las siguientes ecuaciones:

$$\left. \begin{aligned} \Delta E &= R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \\ \Delta E &= \frac{hc}{\lambda} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{R_H}{hc} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

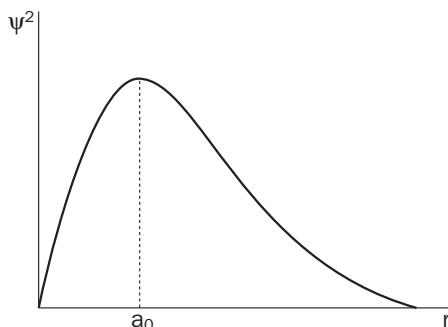
observamos que $\frac{R_H}{hc}$ tiene unidades de longitud⁻¹. Su valor es:

$$\frac{R_H}{hc} = \frac{2,18 \cdot 10^{-18} \text{ (J)}}{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ (Js)} \cdot 3,00 \cdot 10^8 \text{ (m s}^{-1}\text{)}} = 1,10 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

Aunque desde un punto de vista estricto el m^{-1} no es una unidad de energía, se emplea mucho en espectroscopia.

1.39 Discute la veracidad de las siguientes afirmaciones.

- La distancia a la cual es máxima la probabilidad de encontrar al electrón en un orbital 1s se corresponde con el radio de la primera órbita de Bohr.
 - Según el modelo mecanocuántico, el tercer nivel energético posee tres orbitales.
- a) Verdadero. Como observamos en la representación de la probabilidad de encontrar al electrón en el orbital 1s frente a la distancia al núcleo, esta es máxima a una distancia del radio de la primera órbita de Bohr (a_0).



- b) Falso. El tercer nivel de energía ($n = 3$) posee tres subniveles: 3s ($l = 0$), 3p ($l = 1$) y 3d ($l = 2$). El subnivel 3s consta de un orbital (m_l solo puede tomar un valor, 0), el subnivel 3p, de tres orbitales ($m_l = -1, 0, 1$), y el subnivel 3d, de cinco orbitales ($m_l = -2, -1, 0, 1, 2$). En total hay nueve orbitales.

1.40 De acuerdo con el modelo atómico de Bohr, calcula para el átomo de hidrógeno:

- La diferencia de energía entre su tercer y su quinto nivel.
- La frecuencia de una radiación capaz de provocar el tránsito electrónico entre ambos niveles.
- Si el electrón cayese hasta alcanzar el nivel inferior, ¿se absorbería o se desprendería energía? Razona la respuesta.

Datos. $R_H = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$; $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$

a) $\Delta E = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{5^2} \right) = 1,55 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

b) De acuerdo a la ecuación de Planck: $E = h\nu \Rightarrow \nu = \frac{E}{h} = \frac{1,55 \cdot 10^{-19} \text{ (J)}}{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ (Js)}} = 2,34 \cdot 10^{14} \text{ Hz} = 2,34 \cdot 10^8 \text{ MHz}$

- c) Se desprendería energía, ya que pasa de una órbita más externa (mayor energía) a otra más interna.

NÚMEROS CUÁNTICOS Y NIVELES DE ENERGÍA. TAMAÑO, FORMA Y ENERGÍA DE LOS ORBITALES

1.41 Basándote en el principio de exclusión de Pauli, justifica el número máximo de electrones que puede albergar un orbital de tipo p.

El principio de exclusión de Pauli establece que en un átomo no puede haber dos electrones con sus cuatro números cuánticos iguales. Si hay dos electrones en un mismo orbital (n , l y m_l de igual valor), al menos deben diferenciarse en el espín y m_s solo puede tomar dos valores. Así, en un orbital, da igual del tipo que sea, caben como máximo dos electrones.

1.42 ¿Por qué la energía de un orbital 3p es menor que la de un orbital 4s?

La energía de los orbitales en átomos polielectrónicos viene dada por el valor de $n + l$. Cuanto menor es este, menor es la energía del orbital. Además, para aquellos orbitales con el mismo valor de $n + l$, tendrá menor energía el de menor valor de n .

$$\left. \begin{array}{l} 3p \rightarrow n = 3, l = 1 \rightarrow n + l = 4 \\ 4s \rightarrow n = 4, l = 0 \rightarrow n + l = 4 \end{array} \right\} \Rightarrow \text{Energía de un orbital } 3p < \text{Energía del orbital } 4s$$

1.43 Discute la veracidad de la siguiente afirmación: “Desde un punto de vista energético, es igual desplazar un electrón entre dos orbitales siempre que estos sean consecutivos”.

Falso. La variación de energía depende de los orbitales entre los que ocurre el salto electrónico. Por ejemplo, la energía intercambiada para pasar un electrón del orbital 1s al 2s es mayor que la intercambiada en el salto electrónico del orbital 2s a uno del subnivel 2p.

1.44 ¿Son posibles las siguientes agrupaciones de números cuánticos?

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

Debemos tener en cuenta que los posibles valores de los números cuánticos son:

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad l = 0, 1, 2, \dots, n - 1 \quad m_l = -l, -(l-1), \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l \quad m_s = +1/2, -1/2.$$

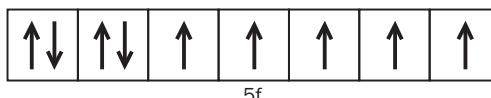
- a) Sí es posible: $n = 4$, $l = 2$ (d), $m_l = 1$ y $m_s = +1/2$.
- b) No es posible, porque l no puede tener valores menores que 0.
- c) Sí es posible: $n = 2$, $l = 1$ (p), $m_l = -1$ y $m_s = +1/2$.
- d) No es posible, porque m_s no puede valer $3/2$.

1.45 Indica razonadamente si las siguientes afirmaciones son verdaderas.

- a) El nivel energético $n = 2$ es capaz de alojar, como máximo, 18 electrones.
- b) Si el subnivel 5f posee nueve electrones, solo tres estarán desapareados.
- c) El orbital $4d_{yz}$ es capaz de albergar un máximo de dos electrones, mientras que el subnivel 4d tiene capacidad para 10.

a) Falso. El número de orbitales en $n = 2$ es $n^2 = 4$. Según el principio de exclusión de Pauli, en cada orbital solo pueden alojarse dos electrones con espines antiparalelos; por tanto, en el segundo nivel de energía caben ocho electrones.

b) Falso. Si hacemos el diagrama orbital, observaremos que habrá cinco electrones desapareados.



- c) Cierto. Según el principio de exclusión de Pauli, en cada orbital caben como máximo dos electrones. El n° . de electrones que caben en un subnivel es $2(2l + 1)$, como $l = 2$ (orbital d): $2(2 \cdot 2 + 1) = 10 e^-$.

1.46 En un mismo átomo, ¿cuál es el número máximo de electrones que pueden tener los siguientes números cuánticos?

- a) $n = 3$
- b) $n = 5, l = 2$ y $m_l = -1$
- c) $n = 2, l = 1, m_l = -1$ y $m_s = -1/2$

- a) El número de orbitales en $n = 3$ es $n^2 = 9$. Como caben dos electrones en cada orbital, puede tener como máximo un total de 18 electrones.
- b) Se trata del orbital $(5, 2, -1)$; es uno de los cinco orbitales del subnivel 5d. Por ser un orbital puede albergar como máximo dos electrones (uno con espín $+1/2$ y otro con espín $-1/2$).
- c) El conjunto de los cuatro números cuánticos determinan 1 electrón. En este caso: $(2, 1, -1, 1/2)$.

1.47 Indica por qué el siguiente enunciado es falso: “El azufre, el oxígeno y el selenio poseen valencias 2, 4 y 6”.

Los tres elementos pertenecen al mismo grupo. Sus configuraciones electrónicas son:

- Oxígeno (${}_8\text{O}$): $1s^2 2s^2 2p^4$
- Azufre (${}_{16}\text{S}$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
- Selenio (${}_{34}\text{Se}$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$

En el mismo nivel de energía del último orbital con electrones, el azufre y el selenio poseen subniveles d vacíos (3d para el azufre y 4d para el selenio), por lo que pueden compartir (valencia covalente) seis y cuatro electrones. Sin embargo, el oxígeno no presenta tal posibilidad, ya que el segundo nivel no posee orbitales de tipo d y, por tanto, su valencia solo es 2.

1.48 Completa la siguiente tabla y ordena los orbitales según energía creciente.

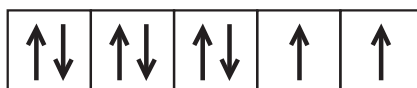
Capa	n	l	Tipo de orbital	m_l
L	2	0	s	0
N	4	2	d	-2,-1,0,1,2
K	1	0	s	0
O	5	1	p	-1,0,1

Su energía, salvo en el caso del hidrógeno, viene dada por $n + l$, de forma que cuanto menor sea este valor, menor será su energía. Si dos orbitales poseen el mismo valor de $n + l$, el de menor energía será el de menor valor de n . Así: $1s < 2s < 4d < 5p$

1.49 La configuración electrónica de un átomo de un elemento del sistema periódico, en su estado fundamental, es: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$.

- a) Indica razonadamente los números cuánticos del último electrón que completa la configuración electrónica anterior.
- b) Indica razonadamente los números cuánticos del electrón más externo en la configuración electrónica anterior.
- c) Indica razonadamente cuántos electrones desapareados tiene un átomo de este elemento en su estado fundamental.

- a) Considerando que el último electrón no es el más externo (el del orbital 4s) sino el último introducido (uno de los apareados del subnivel 3d), una posible combinación es: $(3, 2, 0, -1/2)$.
- b) El electrón más externo es uno de los dos que hay en el orbital 4s. Estos están caracterizados por: $(4, 0, 0, 1/2)$ y $(4, 0, 0, -1/2)$.
- c) En el diagrama de orbitales, observamos que hay dos electrones desapareados en los orbitales 3d.



3d

CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS

1.50 Determina las configuraciones electrónicas de: manganeso, ion sulfuro (S^{2-}), ion aluminio y argón, e indica el número de electrones desapareados que posee cada uno. ¿Es paramagnética alguna de estas sustancias? ¿Por qué?

Datos. Z (Mn) = 25, Z (S) = 16, Z (Al) = 13 y Z (Ar) = 18

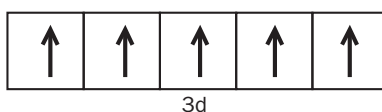
${}_{25}\text{Mn}$ (neutro, tiene 25 electrones): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$

${}_{16}\text{S}^{2-}$ (ion, tiene 18 electrones): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \equiv [\text{Ar}]$

${}_{13}\text{Al}^{3+}$ (ion, tiene 10 electrones): $1s^2 2s^2 2p^6 \equiv [\text{Ne}]$

${}_{18}\text{Ar}$ (neutro, tiene 18 electrones): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Los tres últimos tienen configuración de gas noble, sus orbitales están llenos, y todos sus electrones, apareados. El manganeso es la única sustancia paramagnética, ya que tiene cinco electrones desapareados, tal como observamos en el diagrama orbital.



1.51 El cloruro de cobalto (II) hexahidratado, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, es una sal que se emplea como tinta invisible y que, entre otros conceptos, permite explicar el de reacción química reversible.

- Establece las configuraciones del átomo metálico neutro y de su catión, justificando a qué orbital pertenecen los electrones “perdidos”.
- Si se utilizase leche como tinta invisible, ¿qué diferencias existirían? Puedes consultar la siguiente dirección de internet: www.e-sm.net/q2bach12

Dato. Z (Co) = 27

- El átomo metálico neutro tiene 27 electrones (igual que su número atómico, que es el número de protones) y el catión cobalto (II) tiene dos electrones menos (es decir, 25 electrones). Sus configuraciones electrónicas son:

$[\text{Co}]$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$

$[\text{Co}^{2+}]$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$

Los electrones que pierde el cobalto cuando forma el catión son los del orbital 4s, porque es más energético que los orbitales 3d.

- La leche se carameliza al calentarla y las letras aparecen debido a este proceso químico, que es irreversible.

1.52 A través de los diagramas de orbitales, indica el número de electrones desapareados que posee un átomo de: nitrógeno, cadmio y boro.

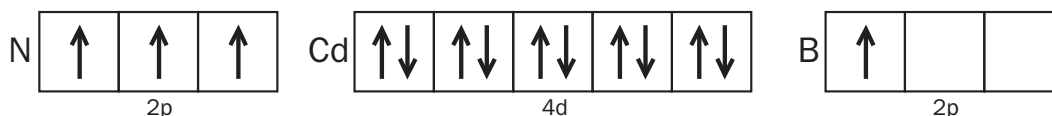
Datos. Z (N) = 7, Z (Cd) = 48 y Z (B) = 5

${}_{7}\text{N}$: $1s^2 2s^2 2p^3$

${}_{48}\text{Cd}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10}$

${}_{5}\text{B}$: $1s^2 2s^2 2p^1$

Al representar el último diagrama de orbitales en el que se han introducido electrones, observamos lo siguiente:



Por tanto, el nitrógeno posee tres electrones desapareados, el cadmio ninguno y el boro uno.

1.53 Considera las siguientes configuraciones en estado fundamental:

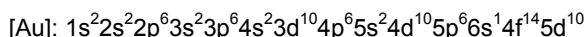
- a) $1s^2 2s^2 2p^7$ b) $1s^2 2s^3$ c) $1s^2 2s^2 2p^5$ d) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.

Razona cuáles cumplen el principio de exclusión de Pauli.

El principio de exclusión de Pauli establece que en un átomo no puede haber dos electrones con sus cuatro números cuánticos iguales. Así, un subnivel s albergará como máximo dos electrones, y un subnivel p, 6 electrones (dos por cada orbital tipo p). Si aplicamos esto a las configuraciones electrónicas dadas, tenemos que: a) y b) no cumplen el principio, ya que cada una de ellas tiene un electrón más de los permitidos; sin embargo, c) y d) sí cumplen el principio.

1.54 Basándote en la configuración electrónica del oro ($Z(\text{Au}) = 79$), justifica la estabilidad del ion oro (I).

Los 79 electrones del oro se encuentran distribuidos de la siguiente manera:



Para formar el catión, el oro pierde el electrón situado en el orbital 6s. Al hacerlo todos sus orbitales están llenos, lo que le confiere estabilidad.

1.55 Establece la configuración electrónica de un átomo de plata en un estado excitado y justifica su valencia.

Dato. $Z(\text{Ag}) = 47$

Como su número atómico es 47, tiene 47 protones y, como es un átomo (neutro), también tiene 47 electrones que se encuentran distribuidos de la siguiente manera:



Para formar el catión, la plata pierde el electrón situado en el orbital 5s. Al hacerlo todos sus orbitales están llenos, lo que le confiere estabilidad.

Un posible estado excitado vendría dado por la configuración: $[\text{Ag}^*]: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10} 5p^1$.

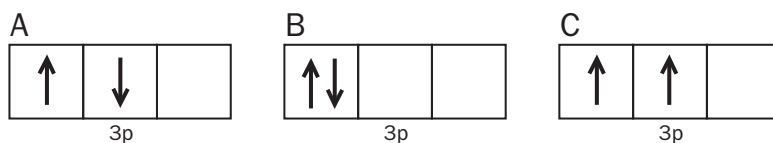
1.56 Dadas las siguientes configuraciones electrónicas: A: $1s^2 2s^2 2p^2$; B: $1s^2 2s^2 2p^1 3s^1$, si son de átomos neutros, razona si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas.

- a) Ambas configuraciones corresponden a átomos en su estado fundamental.
 b) Las dos configuraciones corresponden a átomos del mismo elemento.
 c) Para separar un electrón de A se requiere más energía que para separarlo de B.

- a) Falso. A sí está en su estado fundamental, mientras que B no, ya que uno de los electrones del subnivel 2p ha pasado a un nivel más energético, el 3s. La configuración de B es un estado excitado del A.
 b) Verdadero. Al ser átomos neutros y tener el mismo número de electrones, también tienen el mismo número de protones y, por tanto, el mismo número atómico. Se trata del mismo elemento.
 c) Verdadero. Requiere más energía separar un electrón de un orbital 2p que de un orbital 3s (ya que está más alejado del núcleo).

1.57 El elemento más parecido al carbono es el silicio, cuyo número atómico es 14.

- a) Establece la configuración electrónica de un átomo de silicio en su estado fundamental.
 b) De los siguientes diagramas de orbitales, ¿cuál se corresponde con una situación paramagnética? ¿Son todas igualmente estables?



- c) Este semimetal se emplea en la construcción de células fotovoltaicas. ¿Sabrías explicar su funcionamiento? Puedes consultar la dirección de internet: www.e-sm.net/q2bach13.

- a) Los 14 electrones del silicio se encuentran distribuidos de la siguiente manera: [Si]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.
- b) Una sustancia es paramagnética si posee electrones desapareados, situación que solo se da en c). No son todas igualmente estables; según la regla de máxima multiplicidad de Hund, la más estable (es decir, la menos energética) es la c). Las otras dos son estados excitados del átomo.
- c) En una célula fotovoltaica, al incidir la luz de una determinada frecuencia, se produce el efecto fotoeléctrico, y la corriente eléctrica se conduce. Estos aparatos permiten la obtención de energía eléctrica a partir de la energía solar.

1.58 Indica razonadamente cuáles de las siguientes configuraciones electrónicas corresponden a átomos neutros en estados excitados e indica de qué elemento se trata.

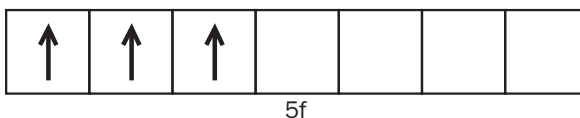
- a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^6$
 - b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
 - c) $3d^1$
- a) Corresponde a un estado excitado, ya que el subnivel 3s está semiocupado mientras que el 3p (más energético) está lleno, esto implica que uno de los electrones del orbital 3s haya pasado al orbital 3p semiocupado.
 - b) Se encuentra en su estado fundamental, porque los electrones han ocupado los orbitales por orden creciente de energía.
Es un estado excitado del átomo de hidrógeno, en donde el electrón ha pasado de su orbital 1s al 3d.

PROBLEMAS DE SÍNTESIS

1.59 A finales del siglo XIX, Becquerel descubrió casualmente la radiactividad al dejar junto a unas placas fotográficas un mineral de uranio.

Aunque todos los isótopos de este elemento son radiactivos, únicamente el U-235 es útil como combustible de los reactores nucleares de fisión. Por ello es necesario enriquecer la muestra en dicho isótopo frente al U-238, más abundante, ya que, si no, no tendrá lugar una reacción en cadena. Sabiendo que para el uranio $Z = 92$:

- a) **Calcula el número de partículas subatómicas que forman un átomo del uranio-235.**
 - b) **Sabiendo que en el subnivel 5f hay tres electrones, represéntalos en un diagrama de orbitales e indica los posibles valores de sus números cuánticos.**
 - c) **La configuración electrónica de un átomo de uranio en estado fundamental es [Rn] $5f^3 6d^1 7s^2$. ¿Coincide con la esperada? ¿Por qué?**
- a) El número de protones es $Z = 92$; el número de neutrones, $n = A - Z = 235 - 92 = 143$, y el número de electrones, por ser neutro, es igual al número de protones = 92.
 - b) En un mismo subnivel hay 7 orbitales f ($l = 3$).



La situación más estable es aquella en la que los tres electrones están desapareados en 3 orbitales f distintos. Tres posibles grupos de valores de los números cuánticos de los electrones son: $(5, 3, 0, 1/2)$; $(5, 3, 1, 1/2)$; y $(5, 3, -2, 1/2)$.

- c) No. Siguiendo el diagrama de Möller, la configuración esperada es: [Rn] $7s^2 5f^4$; se tendrían que llenar antes los orbitales 5f que los 6d.

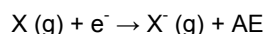
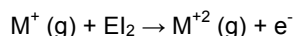
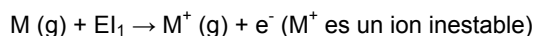
2 Ordenación periódica de los elementos

1. Dado un elemento cuya configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^5$, indica si es representativo, de transición o de transición interna, y sitúalo en la tabla periódica.
2. Los metales del grupo 2 (M) se combinan con los halógenos (X) para formar sales. Tomando en cuenta la variación de la energía de ionización y afinidad electrónica, escribe la ecuación general para estas reacciones.
3. ¿Cuál es el número atómico del primer elemento del quinto período?
4. Las especies H, He^+ y Li^{+2} poseen un solo electrón. Razona cuál de ellos poseerá mayor radio iónico.
5. ¿Cómo será la segunda energía de ionización del sodio en relación a la misma del magnesio?
6. Razona la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones relativas al átomo de neón y al ion óxido.
 - a) Ambos poseen el mismo número de electrones.
 - b) El número de protones será igual en ambos.
 - c) El volumen del ion óxido es mayor que el volumen del átomo de neón.
7. Un átomo posee de número atómico 13 y de número másico 27. Calcula el número de protones, electrones y neutrones:
 - a) del elemento.
 - b) del ion más estable.

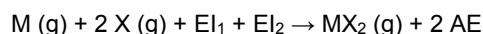
8. Relaciona los electrones de valencia de un elemento con su posición en la tabla periódica, tomando como ejemplos los elementos: carbono, litio, estroncio, cloro y azufre.
9. Define “primera energía de ionización” y establece su relación con el radio atómico. Explica su variación para los elementos del tercer período.
10. Dados los iones Mg^{2+} , Na^+ , P^{3-} , Cl^- :
- ordénalos en función de sus radios iónicos crecientes.
 - ordena de mayor a menor los radios de los elementos de los que proceden estos iones.
11. Razona qué elemento tendrá mayor electronegatividad, el nitrógeno ($Z = 7$) o el arsénico ($Z = 33$).
12. La energía mínima para arrancar un electrón al átomo de sodio es de 2,3 eV. ¿Se obtendrá el correspondiente catión si se emplea luz roja de longitud de onda 6000 Å? En caso negativo calcula la longitud de onda más larga que lo puede conseguir.
Datos. $1\text{eV} = 1,602 \cdot 10^{-19}\text{ J}$; $h = 6,625 \cdot 10^{-34}\text{ J s}$; $1\text{ Å} = 10^{-10}\text{ m}$.
13. Discute la siguiente afirmación: “Teniendo en cuenta que la afinidad electrónica es la energía intercambiada al transformarse un átomo en un anión, se puede afirmar que cuanto mayor sea esta, mayor es la tendencia del átomo a capturar electrones”.

Solucionario

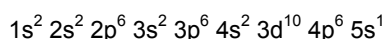
1. El último orbital en admitir electrones es el 4d; con lo cual es un elemento de transición, concretamente, el quinto elemento de transición (d^5) y del quinto período ($5s^2$); se trata del tecnecio (Tc).
2. Todos los elementos se unen con el fin de ser más estables; lo que, salvo excepciones, significa alcanzar la configuración electrónica de un gas noble. Por ello los alcalinotérreos (grupo 2) tienden a perder dos electrones (lo que implica menor energía de ionización que los halógenos) y el grupo 17 tiende a ganar un electrón para alcanzar la estructura del gas noble, por lo que la afinidad electrónica es negativa. Así:



El proceso global se puede representar como:



3. El primer elemento de cualquier período es un alcalino. De modo que, realizando su configuración electrónica (que debe terminar en s^1), tenemos:



Como el número atómico es el número de protones que posee el elemento, que al ser un átomo neutro coincide con el de electrones, simplemente se calcula dicho número sumando los superíndices que indican el número de electrones en cada orbital.

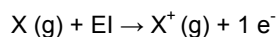
$$Z = 2 + 2 + 6 + 2 + 6 + 2 + 10 + 6 + 1 = 37$$

4. El número de electrones en las tres especies es el mismo (son especies isoelectrónicas), pero el número de protones difiere: $Z(H) = 1$; $Z(He^+) = 2$; y $Z(Li^{+2}) = 3$. Cuanto mayor sea el número de cargas positivas (protones), con mayor fuerza se atraerán los electrones restantes (cargas negativas) y, por tanto, menor será el radio iónico. Así, $r(H) > r(He^+) > r(Li^{+2})$.
5. El sodio es un elemento alcalino que pierde con gran facilidad su último electrón para, de este modo, alcanzar la configuración electrónica de un gas noble; por ello posee una primera energía de ionización baja. Sin embargo, si se le extrae un segundo electrón pierde estabilidad, ya que pasaría de una configuración cerrada a la de un halógeno. Por tanto, la segunda energía de ionización del sodio es alta.

El magnesio es un alcalinotérreo que alcanza la estructura de un gas noble al perder sus dos últimos electrones, de lo que se deriva que su segunda energía de ionización sea menor que la del sodio, ya que el proceso está más favorecido. Debido a esto, hará falta menos energía para arrancar ese segundo electrón, que, por otro lado, está en $n = 3$ y en el caso del sodio en $n = 2$. Esto significa que el electrón a extraer, al estar más próximo al núcleo, es atraído con más fuerza.

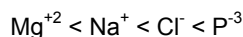
6. Las afirmaciones son:
 - a) verdadera. $Z(Ne) = 10$; como el átomo es neutro, posee también 10 electrones y $Z(O^{2-}) = 8$, que al ser ion dinegativo posee dos electrones más que protones, por lo que el número de electrones es $Z + 2 = 10$.
 - b) falsa. El número de protones es igual que el número atómico y es característico de cada átomo. Por tanto, el número de protones del neón es 10 y el del ion óxido es 8, igual que el número atómico del oxígeno, elemento del que procede dicho ion.
 - c) verdadera. Como el ion óxido posee menos protones que el átomo de neón, atrae esos 10 electrones con menos fuerza, lo que hace que su radio y, en consecuencia, su volumen sean mayores.
7. Para este átomo:
 - a) $Z = 13 = n.^{\circ}$ protones; $A = n.^{\circ}$ protones + $n.^{\circ}$ neutrones $\rightarrow n.^{\circ}$ neutrones = $27 - 13 = 14$.
 $n.^{\circ}$ electrones = 13 (En un átomo neutro, el número de protones y electrones coincide.)
 - b) Para ver cuál es el ion más estable, se realiza su configuración electrónica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. Le sobran tres electrones para alcanzar la configuración del gas noble más próximo (Ne). Por ello, el ion más estable será el M^{+3} . Se trata del aluminio, ya que pertenece al tercer período ($n = 3$) y es el segundo térreo ($s^2 p^1$).
 $Z(M^{+3}) = 13 = n.^{\circ}$ protones (ha perdido tres electrones); $n.^{\circ}$ electrones = 10; $n.^{\circ}$ neutrones = $A - Z = 14$.

8. Los electrones de valencia de un elemento son los que posee este en el último nivel energético ocupado. Así:
 C ($Z = 6$) $\rightarrow 1s^2 2s^2 2p^2$; pertenece al segundo período y al grupo 14, que es el de los carbonoides.
 Li ($Z = 3$) $\rightarrow 1s^2 2s^1$; pertenece al segundo período y, al terminar en s^1 , es un alcalino (grupo 1).
 Sr ($Z = 38$) $\rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2$; pertenece al quinto período y, al tener completo el orbital s, es un alcalinotérreo (grupo 2).
 Cl ($Z = 17$) $\rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$; pertenece al tercer período y se trata de un halógeno (grupo 17), ya que su configuración electrónica externa es $s^2 p^5$.
 S ($Z = 16$) $\rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$; pertenece al tercer período y es un calcógeno o anfígeno (grupo 16) pues termina en $s^2 p^4$.
9. Es la energía necesaria para que un átomo gaseoso, neutro y en estado fundamental pierda el electrón más débilmente unido a él. Se trata de un proceso endotérmico, es decir, que requiere aporte energético:



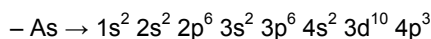
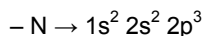
La energía de ionización es menor cuanto mayor es el radio atómico. Esto es así porque el electrón, al estar más lejos del núcleo, es atraído con menos fuerza; además, existe un mayor número de electrones internos y, en consecuencia, repulsiones (efecto pantalla). El potencial de ionización aumenta hacia la derecha en el tercer período, ya que existe mayor número de protones que atraen con más fuerza a los electrones situados en el mismo nivel energético.

10. Para los iones Mg^{2+} , Na^+ , P^{3-} y Cl^- :
- a) Todos los elementos pertenecen al tercer período. El radio de los cationes es siempre menor que el de los elementos de los que proceden, y el del anión, mayor. Así, Mg^{2+} y Na^+ son menores que Cl^- y P^{3-} . Como la carga nuclear del magnesio es mayor que la del sodio y ambos iones son especies isoelectrónicas, el radio del Mg^{2+} es menor que el del Na^+ , mientras que la carga nuclear del cloro es mayor que la del fósforo y este gana tres electrones, que atraerá con menor fuerza que el electrón que acepta el cloro. Así el radio iónico del ion fósforo es mayor que el del cloruro:



- b) Sabiendo que el radio disminuye al avanzar hacia la derecha en un período: $Cl < P < Mg < Na$. En los alcalinos se inaugura un nuevo nivel energético, y aumenta notablemente el radio atómico. Los siguientes elementos van añadiendo electrones. Como estos entran en este mismo nivel, la carga nuclear (protones) aumenta, los electrones son atraídos con mayor fuerza y el volumen o radio atómico disminuye.

11. Sus configuraciones electrónicas son:



Aunque ambos pertenecen al grupo 15, el orbital semiocupado del arsénico está más lejos del núcleo, y su capacidad de atraer hacia sí los electrones será menor que la del nitrógeno. La electronegatividad es máxima en el flúor, mínima en el cesio, y disminuye en sentido descendente en el grupo o hacia la izquierda en el período.

12. Para el átomo de sodio:

a) $EI = 2,3 \text{ (eV)} = 2,3 \text{ (eV)} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ (J eV}^{-1}\text{)} = 3,68 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

$$E_{\text{roja}} = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = \frac{6,625 \cdot 10^{-34} \text{ (Js)} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ (m s}^{-1}\text{)}}{6 \cdot 10^{-7} \text{ (m)}} = 3,31 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Como la energía de la luz roja es menor que la EI, no es capaz de ionizar el átomo de sodio.

- b) Para que sea capaz de ionizar el átomo de sodio, es necesario que, como mínimo, $E_{\text{roja}} = EI$:

$$\lambda = \frac{hc}{EI} = \frac{6,625 \cdot 10^{-34} \text{ (Js)} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ (m s}^{-1}\text{)}}{3,68 \cdot 10^{-19} \text{ (J)}} = 5,39 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 539 \text{ nm}$$

13. Falso. La tendencia será mayor cuanto más negativo sea el valor de la afinidad electrónica. Así, cuando el flúor se transforma en ion fluoruro desprende 328 kJ mol^{-1} ($AE = -328 \text{ kJ mol}^{-1}$) y el silicio, al capturar un electrón, necesita un aporte energético de 138 kJ mol^{-1} ($AE = 138 \text{ kJ mol}^{-1}$). Por tanto, el átomo de flúor forma más fácilmente un anión que el de silicio.

2 Ordenación periódica de los elementos

EJERCICIOS PROPUESTOS

- 2.1 Si se aplica la ley de las octavas de Newlands al calcio, ¿con qué elemento presentaría semejanzas? Ten en cuenta que en esta época el escandio no se conocía.**

La ley de las octavas de Newlands dice que, al ordenar los elementos químicos de acuerdo a sus masas atómicas crecientes, el octavo elemento, contando desde cualquiera, presenta propiedades semejantes al primero (igual que sucede con la escala musical). El octavo elemento contando desde el calcio y sin tener en cuenta el escandio es el níquel, cuyas propiedades no tienen nada que ver con las del calcio.

La ley de las octavas de Newlands solo tiene validez hasta el calcio, elemento a partir del cual se introducen los metales de transición.

- 2.2 Observa la tabla periódica de Mendeleiev y nombra los elementos para los que dejó huecos. ¿A qué se deben las irregularidades en las tablas periódicas de L. Meyer y D. I. Mendeleiev? Justifica tu respuesta.**

Los elementos para los que Mendeleiev dejó huecos y que fueron descubiertos posteriormente son: galio (eka-aluminio), escandio (eka-boro) y germanio (eka-silicio).

Las irregularidades en las tablas de L. Meyer y D. I. Mendeleiev se deben a que ordenaron los elementos químicos de acuerdo a su masa atómica creciente y no a su número atómico. Las propiedades de los elementos son función periódica de sus números atómicos.

- 2.3 ¿Qué ventajas presenta la tabla periódica de Werner?**

Al ordenar los elementos químicos por su número atómico creciente desaparecen las anomalías que surgen si se ordenan de acuerdo a sus masas atómicas. En la clasificación de Werner, las posiciones de los elementos telurio y yodo, níquel y cobalto, argón y potasio son las que caben esperar. Además, se definen exactamente los huecos en los que debían estar elementos aún no descubiertos. También en esta clasificación se aprecia mejor la periodicidad de las propiedades.

- 2.4 ¿Qué representaban las letras A y B en la antigua denominación de los grupos de la tabla periódica?**

Con la letra A se denominaba a los grupos de elementos cuyo electrón diferenciador se aloja en un orbital de tipo s o p. Son los llamados "elementos representativos".

Con la letra B se denominaba a los grupos de metales con características comunes cuyo electrón diferenciador se aloja en un orbital de tipo d. Son los llamados "metales de transición".

- 2.5 Sin hacer uso de la tabla periódica indica a qué grupo pertenecen los átomos de números atómicos:**

- a) 7
- b) 9
- c) 22
- d) 33

En la tabla periódica actual los elementos se colocan por su número atómico (Z) creciente. Combinando esto con las longitudes de los diferentes períodos podemos saber el lugar que ocupa cada elemento.

Teniendo en cuenta que en el primer período hay dos elementos, el elemento $Z = 7$ es el quinto del segundo período. Es el nitrógeno, primer elemento de los nitrogenoideos (grupo 15).

Es el séptimo elemento del segundo período. Es el flúor, primer elemento de los halógenos (grupo 17).

Como el primer período tiene dos elementos, y el segundo y el tercero, ocho cada uno, el elemento $Z = 22$ ocupará el cuarto lugar del cuarto período. Es el titanio, metal de transición del grupo 4.

Teniendo en cuenta que hay 18 elementos en el cuarto período, el elemento $Z = 30$ ocupa la decimoquinta posición del cuarto período. Es el arsénico, tercer elemento del grupo de los nitrogenoideos (grupo 15).

2.6 Basándote en las configuraciones electrónicas, justifica la diferente extensión de los períodos del sistema periódico.

Cada período termina cuando se han llenado los subniveles ns y np del nivel de energía (n), que es igual al número del período. Teniendo en cuenta también el orden creciente de energía de los orbitales (diagrama de Möller), tenemos que:

- En el primer período se llena el primer nivel de energía ($n = 1$), que solo tiene un orbital de tipo s (cabén 2 electrones); por tanto, solo contiene dos elementos.
- El segundo período contiene ocho elementos porque se llena el segundo nivel de energía ($n = 2$), es decir, el subnivel 2s (2 electrones) y el 2p (6 electrones).
- El tercer período también contiene ocho elementos, como resultado de llenar los subniveles 3s (2 electrones) y 3p (6 electrones).
- El cuarto período contiene 18 elementos, ya que está compuesto por aquellos elementos cuyo electrón diferenciador entra en el subnivel 4s, en el 3d o en el 4p. El número de electrones que cabe en cada uno de estos subniveles es 2, 10 y 6 electrones, respectivamente.
- El quinto período contiene también 18 elementos, los subniveles que se llenan son el 5s, el 4d y el 5p. El número de electrones que pueden albergar cada uno de estos subniveles es 2, 10 y 6 electrones, respectivamente.
- El sexto período, el más largo, contiene 32 elementos. Los subniveles que se llenan son el 6s, el 4f, el 5d y el 6p, y el número de electrones que cabe en cada uno de ellos es, respectivamente, 2, 14, 10 y 6 electrones.
- El séptimo período está incompleto.

2.7 En muchas tablas periódicas aparecen el lantano y el actinio en el grupo 3 (antiguo IIIB). ¿Es correcto? Razona la respuesta.

Es incorrecto. El primer elemento de transición del sexto período debería tener el subnivel 4f lleno y el lantano no lo cumple. En estas tablas periódicas, en lugar del lantano debería estar el lutecio, cuya configuración electrónica es: $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^1$. Lo mismo ocurre con el actinio (metal de transición interna), en cuyo lugar debería estar el laurencio ($[\text{Lr}]: [\text{Rn}] 7s^2 5f^{14} 6d^1$).

2.8 Un elemento A posee una capa de valencia de configuración $3s^2 3p^3$.

- a) Sin consultar la tabla periódica, indica de qué elemento se trata y a qué grupo pertenece.
 - b) Investiga sus aplicaciones en la dirección de internet: www.e-sm.net/q2bach16
- a) Su capa más externa es la tercera. Por tanto, se encuentra en el tercer período. Posee cinco electrones de valencia, dos en el subnivel 3s y tres en el 3p, por lo que se encuentra en el grupo 15 (nitrogenoideos). Se trata del fósforo.
 - b) Una de sus aplicaciones son las cerillas. Las cabezas de las cerillas de seguridad contienen trisulfuro de antimonio y un agente oxidante (por ejemplo, clorato de potasio) pegados con cola. La superficie de frotamiento de la caja contiene vidrio en polvo, fósforo rojo y cola. Por el calor desprendido en la fricción, el fósforo rojo se transforma en fósforo blanco, que arde y prende la cabeza de la cerilla.

- 2.9 El carbono-14 es un isótopo radioactivo que se emplea para datar fósiles. Las plantas lo incorporan a través de la fotosíntesis y por ingestión de estas entra a formar parte de los animales. Razona qué relación existirá entre los tamaños del átomo neutro, catión carbono (IV) y el ion carburo.**

En su reacción de transmutación, el carbono-14 proporciona otro elemento de número atómico 7. ¿Sabrías decir cuál es y situarlo en la tabla periódica?

${}_{-6}\text{C}$ (átomo neutro) tiene seis protones y seis electrones; su configuración es: $1s^2 2s^2 2p^2$

${}_{-6}\text{C}^{4+}$ (catión carbono (IV)) tiene seis protones y dos electrones; su configuración es: $1s^2$

${}_{-6}\text{C}^{4-}$ (ion carburo) tiene seis protones y 10 electrones, su configuración es: $1s^2 2s^2 2p^6$

El tamaño de los aniones es mayor que el de su respectivo átomo neutro, y el del átomo neutro, mayor que el de sus cationes.

El anión tiene el mismo número de protones que el átomo neutro pero cuatro electrones más, que son atraídos con menos fuerza por el núcleo. Además, la introducción de estos electrones aumenta las repulsiones existentes entre ellos, lo que se traduce en un aumento del tamaño.

El catión tiene el mismo número de protones que el átomo neutro pero menos electrones, los cuales serán atraídos con más fuerza. Además, en este caso, el catión tiene una capa menos y, en consecuencia, un tamaño más pequeño.

Por tanto, el orden del átomo neutro, del catión carbono y del ion carburo en función de sus tamaños es:

Tamaño de C^{4+} < Tamaño de C < Tamaño de C^{4-}

El elemento cuyo número atómico es 7 es el nitrógeno. Se encuentra situado en el segundo período y es el elemento cabecera del grupo de los nitrogenoideos (grupo 15).

- 2.10 Los mineros del cobre de Alemania descubrieron un nuevo elemento al que dieron un nombre que significaba “malévolo espíritu de la Tierra”, ya que les hacía enfermar. Además presentaba propiedades magnéticas similares a las del hierro.**

a) **Busca información sobre el mismo en la dirección: www.e-sm.net/q2bach17.**

b) **¿Qué relación existe entre los volúmenes de un átomo del elemento y de los iones que forma?**

a) El elemento del que se habla es el cobalto. En aquellas minas, a veces aparecían menas azules que no contenían cobre sino cobalto. Este iba impurificado con arsénico y por este motivo los mineros enfermaban. En 1730, el médico sueco Brandt lo aisló, descubriéndose así la primera sustancia con propiedades magnéticas distintas del hierro.

b) Puesto que el cobalto es un metal, únicamente formará cationes. El volumen del átomo neutro siempre será mayor que cualquiera de sus cationes, porque al eliminar electrones sin variar la carga nuclear aumenta la atracción y disminuye el volumen.

- 2.11 El Li^+ es isoelectrónico con el He. ¿Significa esto que sus energías de ionización son iguales? Razona la respuesta.**

No. Aunque ambos poseen el mismo número de electrones (dos cada uno) y, por tanto, la misma configuración electrónica, pero la carga nuclear no es la misma. Como el catión litio tiene un protón más que el helio atraerá con más fuerza su último electrón. De ahí que la energía de ionización del catión litio sea $7296,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ frente a los $2371,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ del helio.

- 2.12 Dos elementos A y B poseen los siguientes valores de sus primeras energías de ionización: 5,4 y 11,81 medidas en eV. ¿Cuál de las dos dará aniones con mayor facilidad? ¿Por qué?**

La primera energía de ionización es la energía necesaria para arrancar el electrón más débilmente unido a un átomo neutro, gaseoso y en estado fundamental. Cuanto mayor es la primera energía de ionización de un átomo, más difícil será extraer de él un electrón y mayor será su afinidad electrónica; por tanto, será más fácil que ese átomo gane electrones para formar un anión. Si el elemento B tiene mayor energía de ionización que el A, dará aniones con mayor facilidad.

2.13 Discute la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones.

- a) **Cuanto mayor es la afinidad electrónica, más difícil es que se forme un anión.**
- b) **El cloro posee mayor electroafinidad que el calcio.**
- a) Falso. Si consideramos la afinidad electrónica en valor absoluto como la tendencia a coger electrones para formar aniones, tenemos que a menor afinidad electrónica más difícil es que se forme el anión. Si tenemos en cuenta el signo de la energía puesta en juego en el proceso de captura del electrón, será más difícil que se formen aniones si es positivo (proceso endotérmico).
- b) Verdadero, si consideramos la electroafinidad o afinidad electrónica en valor absoluto. El cloro es un no metal, concretamente un halógeno, y presenta una mayor tendencia a coger electrones (le falta uno para adquirir la configuración electrónica de gas noble) que el calcio, que es un metal.

2.14 Las afinidades electrónicas de dos elementos A y B son, respectivamente, 1,62 y -3,4 eV átomo⁻¹.

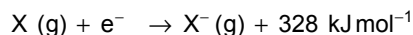
- a) **Si uno de ellos es metálico y el otro no metálico, justifica cuál es cada uno.**
- b) **Escribe las ecuaciones químicas de los procesos expresando la energía intercambiada en los mismos en kJ mol⁻¹.**

- a) La afinidad electrónica es aquella propiedad periódica que se define como la energía intercambiada en el proceso en el que un átomo neutro, gaseoso y en estado fundamental captura un electrón para transformarse así en un ion mononegativo. Los metales no tienen tendencia a capturar electrones, sino a cederlos. De los dos valores, el positivo (proceso endotérmico) corresponderá al metal, y el negativo (proceso exotérmico), al no metal.

$$b) \frac{1,62 \text{ (eV)}}{1 \text{ (átomo)}} \cdot \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ (J)}}{1 \text{ (eV)}} \cdot \frac{10^{-3} \text{ (kJ)}}{1 \text{ (J)}} \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ (átomo)}}{1 \text{ (mol)}} = 156 \text{ kJ mol}^{-1}$$

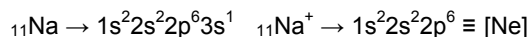


$$\frac{-3,4 \text{ (eV)}}{1 \text{ (átomo)}} \cdot \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ (J)}}{1 \text{ (eV)}} \cdot \frac{10^{-3} \text{ (kJ)}}{1 \text{ (J)}} \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ (átomo)}}{1 \text{ (mol)}} = -328 \text{ kJ mol}^{-1}$$

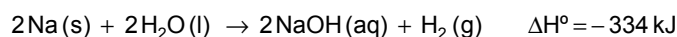


2.15 El sodio es un metal alcalino muy blando (se puede cortar con tijeras) que reacciona violentamente con el agua. En el proceso se forma, entre otras sustancias, hidrógeno.

- a) **¿Podrías explicar qué le sucede al átomo de sodio en esta reacción?**
- b) **¿Cómo crees que variará la reactividad de los alcalinos con el agua al descender en el grupo?**
- a) Los metales alcalinos (grupo 1 de la tabla periódica) tienen bajas energías de ionización. La pérdida de un electrón supone que alcancen la configuración del gas noble más próximo, en este caso, el neón.



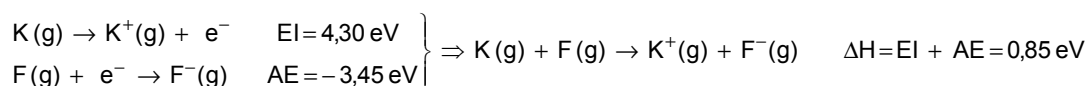
Por esta razón, la especie iónica es más estable que la neutra. El sodio reaccionará violentamente con el agua (perdiendo ese último electrón); en el proceso se desprenderá energía, lo que puede hacer explotar al hidrógeno.



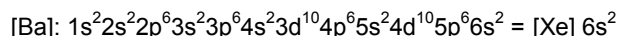
Se puede comprobar la formación de la base (NaOH) si añadimos unas gotas de fenolftaleína en el medio de reacción; al hacerlo observaremos una coloración rosa.

- b) Al bajar en el grupo aumenta la facilidad para arrancar el último electrón, ya que este se encuentra situado en niveles cada vez más alejados del núcleo. Como la energía de ionización es cada vez menor, se desprenderá más energía en el proceso global. El resultado es que la reacción será cada vez más violenta. Por tanto, la reactividad de los metales aumenta al descender en el grupo.

- 2.16** En el ejercicio resuelto 9, ¿cuál será el valor (en eV) de la energía intercambiada en el proceso de formación de un par iónico aislado?

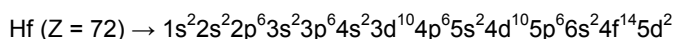


- 2.17** Discute basándote en las configuraciones electrónicas de las especies Ba y Ba²⁺, cuál presenta mayor reactividad. (Z (Ba) = 56).

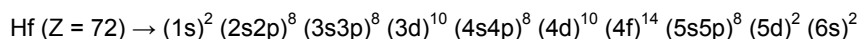


Para el catión, el número de electrones es igual al número de protones menos su carga, es decir, $56 - 2 = 54$ electrones. Su configuración electrónica es $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{Xe}]$. Ha adquirido la configuración electrónica estable de gas noble; por tanto, el átomo neutro será más reactivo.

- 2.18** Compara la carga nuclear efectiva que soporta el último electrón del orbital 4f del hafnio y el del orbital 6s. Si no existiese apantallamiento, ¿sería mayor o menor el tamaño atómico del elemento?



Teniendo en cuenta la existencia de otros electrones más internos, la carga que realmente afecta a un electrón es la nuclear efectiva (Z^*). Esta se determina con la expresión: $Z^* = Z - S$; siendo S la constante de apantallamiento que se calcula aplicando las reglas de Slater. Para ello es mejor escribir la configuración electrónica en grupos según n creciente:



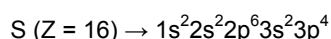
$$S_{4f} = 13 \cdot 0,35 + 46 \cdot 1,0 = 50,55 \rightarrow Z^*_{4f} = Z - S = 72 - 50,55 = 21,5$$

$$S_{6s} = 1 \cdot 0,35 + 10 \cdot 0,85 + 60 \cdot 1,0 = 68,85 \rightarrow Z^*_{6s} = Z - S = 72 - 68,85 = 3,15$$

La carga nuclear efectiva es distinta según el orbital en el que esté el electrón. Tiene menos apantallamiento el electrón 4f y, por tanto, mayor carga nuclear efectiva que el 6s.

El tamaño del átomo sería menor si no existiese apantallamiento, ya que la carga nuclear que sentiría el electrón coincidiría con el número atómico. Los electrones serían atraídos con más fuerza por el átomo.

- 2.19** Aplicando las reglas de Slater, calcula la carga nuclear efectiva para uno de los electrones de valencia de átomo de azufre y para uno de los del orbital 2p.



La carga nuclear expresiva (Z^*) se determina con la expresión $Z^* = Z - S$; siendo S la constante de apantallamiento que se calcula aplicando las reglas de Slater.

$$S_{3p} = 5 \cdot 0,35 + 8 \cdot 0,85 + 2 \cdot 1,0 = 10,55 \rightarrow Z^*_{3p} = Z - S = 16 - 10,55 = 5,45$$

$$S_{2p} = 7 \cdot 0,35 + 2 \cdot 0,85 = 4,15 \rightarrow Z^*_{2p} = Z - S = 16 - 4,15 = 11,8$$

La carga nuclear efectiva sobre un electrón 2p es mayor que sobre uno de los electrones de valencia 3p, los cuales sufren mayor apantallamiento.

EJERCICIOS Y PROBLEMAS

LA TABLA PERIÓDICA. CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA Y PERIODICIDAD

2.20 A tu juicio, ¿cuáles crees que son los problemas que presenta la clasificación periódica de Mendeleiev?

Al clasificar los elementos por orden creciente de masas atómicas se deben invertir posiciones de algunos elementos debido a que sus propiedades no se parecen a las del grupo. En algunos grupos se incluyen elementos de muy distinta reactividad. Por ejemplo, el grupo 1 es doble, ya que incluye a los metales alcalinos y a los metales de transición cobre, plata y oro.

Además, en la clasificación de Mendeleiev se debía conocer algún elemento del grupo, porque en caso contrario no quedaba hueco para el mismo.

2.21 Dos elementos A y B poseen el mismo número másico. El primero es un polvo amarillo que con frecuencia se ve en la esquina de las calles y cuyo número atómico es 16, y el segundo proporciona iones mononegativos.

a) ¿A qué grupo y período pertenecen A y B?

b) ¿De qué elementos se trata? Escribe la configuración electrónica de los iones derivados de B.

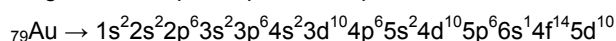
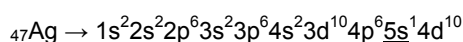
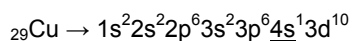
a) Si el número atómico de A es 16, su configuración electrónica es: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$; observamos que pertenece al tercer período (último nivel que llena). Como su configuración electrónica externa es $ns^2 np^4$, se trata de un anfígeno (grupo 16). El número másico de B es el mismo que el de A y, además, forma iones mononegativos; el elemento que puede cumplir estas dos condiciones es el halógeno del tercer período.

b) El elemento A es un anfígeno del tercer período, por tanto, es el azufre (S). El elemento B es el halógeno del tercer período, por tanto, es el cloro (Cl).

El número atómico del cloro es 17 y su anión es el ion cloruro (Cl^-), que poseerá 18 electrones distribuidos de la siguiente manera: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \equiv [Ar]$

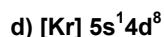
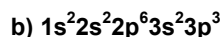
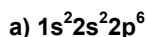
2.22 Los únicos elementos de los metales de transición que presentan carga +1 en sus iones son: Cu, Ag y Au. Explica este hecho.

La explicación a este hecho debe buscarse en sus configuraciones electrónicas:



Todos ellos incumplen las reglas habituales de llenado de orbitales: dejan semilleno el último orbital de tipo s y completan el llenado de los orbitales de tipo d, lo que les da más estabilidad. La pérdida de este electrón (del orbital 4s en el caso del cobre, 5s en el caso de la plata y 6s en el caso del oro) conduce a los iones de carga +1: Cu^+ , Ag^+ , Au^+ . Estos iones tienen llenos todos sus subniveles, situación que les da una estabilidad adicional.

2.23 Identifica el elemento que corresponde a cada una de las siguientes configuraciones electrónicas.



a) Es un gas noble porque su configuración electrónica externa es $ns^2 np^6$ y se encuentra en el segundo período (último capa que llena). Por tanto, es el neón. Podemos comprobarlo contando el número de electrones ($2 + 2 + 6 = 10$). Como es un átomo neutro, tendrá el mismo número de protones ($Z = 10$); este número atómico corresponde al neón.

b) Pertenece al tercer período ($n = 3$) y al grupo de los nitrogenoideos ($ns^2 np^3$). Se trata del fósforo ($Z = 15$).

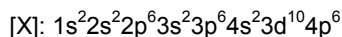
c) Pertenece al tercer período ($n = 3$) y al grupo de los metales alcalinos (ns^1). Es el sodio ($Z = 10 + 1 = 11$).

d) Pertenece al quinto período ($n = 5$) y es el séptimo elemento de los metales de transición (grupo 9). Es el rodio ($Z = 36 + 1 + 8 = 45$).

e) Pertenece al sexto período ($n = 6$) y es un metal de transición interna, el segundo ($4f^2$) de los lantánidos. Se trata del cerio ($Z = 54 + 2 + 2 = 58$).

- 2.24 a) ¿Cuál es el número atómico del último elemento del cuarto período?
 b) ¿Cuántos electrones desapareados posee? Justifícalo con un diagrama de orbitales.
 c) Representa un átomo de este elemento si posee 48 neutrones.

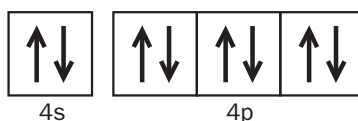
a) Si es el último elemento del cuarto período, tiene que ser el gas noble cuya configuración electrónica externa sea $4s^2 4p^6$. Para determinar su número atómico, completamos su configuración y contamos el número de electrones, que, como es neutro, será igual al número de protones:



$$n.º \text{ de electrones} = n.º \text{ de protones} = 36$$

Por tanto, $Z = 36$.

b) No posee ningún electrón desapareado, porque es un gas noble y tiene todos sus orbitales llenos, como se observa al representar la capa de valencia en un diagrama de orbitales:



c) La representación del átomo es ${}_{36}^{84}\text{X}$.

El número de protones es $Z = 36$; el número de nucleones es $A = Z + n = 36 + 48 = 84$.

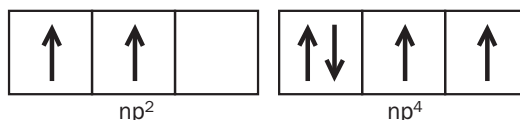
2.25 La Celestina, además de ser una obra del siglo xvi atribuida a Fernando de Rojas, es un mineral cuya composición muestra que se trata de un sulfato metálico. Sabiendo que la configuración electrónica del metal es: $[\text{Kr}] 5s^2$, formula dicho mineral.

[M]: $[\text{Kr}] 5s^2$. Es el metal alcalinotérreo, dado que su configuración electrónica externa es ns^2 y pertenece al quinto período ($n = 5$). Se trata del estroncio.

Como solo forma iones dipositivos, la fórmula del mineral será: SrSO_4 .

2.26 Indica los dos grupos representativos o principales del sistema periódico al que podría pertenecer un elemento cuyo átomo neutro en estado fundamental tienen dos electrones desapareados.

Los grupos principales o representativos contienen aquellos elementos que alojan su electrón diferenciador en un orbital de tipo s o p. En un subnivel s no pueden existir dos electrones desapareados, ya que solo contiene un orbital en el que entran dos electrones con espines antiparalelos. En un subnivel p sí pueden existir dos electrones desapareados, que pueden corresponder a dos configuraciones electrónicas externas distintas.



np^2 → configuración que corresponde a los elementos del grupo 14, carbonoides.

np^4 → configuración que corresponde a los elementos del grupo 16, anfígenos.

2.27 Discute la veracidad de la siguiente afirmación: "Todos los elementos cuya configuración electrónica externa es ns^2 pertenecen al grupo de los alcalinotérreos".

Falso. El helio, que es el primer gas noble, tiene como configuración electrónica $1s^2$ (tiene completo el primer nivel de energía en el que solo hay orbitales tipo s).

- 2.28** El cesio es un metal alcalino de muy baja energía de ionización. ¿Tiene esto algo que ver con su uso en células fotoeléctricas? Calcula la frecuencia de la radiación necesaria para ionizar el cesio, sabiendo que su primer potencial de ionización es de 3,1 eV.

Datos. $1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$; $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$

$$E_i = 3,1(\text{eV}) \cdot \frac{1,6 \cdot 10^{-19} (\text{J})}{1(\text{eV})} = 5,0 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{5,0 \cdot 10^{-19} (\text{J})}{6,626 \cdot 10^{-34} (\text{Js})} = 7,5 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

La baja energía de ionización del cesio sí está implicada en su aplicación en células fotoeléctricas, ya que las radiaciones poco energéticas son capaces de producir el efecto fotoeléctrico (emisión de electrones) en este elemento, que es el fundamento de las células fotoeléctricas. En este caso es suficiente con la radiación de la zona visible del espectro.

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3,0 \cdot 10^8 (\text{m s}^{-1})}{7,5 \cdot 10^{14} (\text{Hz})} = 4,0 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 400 \text{ nm}$$

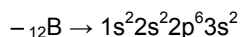
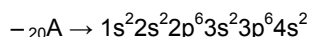
- 2.29** La dolomita es un carbonato doble de dos metales de números atómicos 20 y 12.

a) **Sitúa ambos elementos en la tabla periódica.**

b) **Discute los iones que se espera que formen.**

a) Dado que Z es el número de protones y que se trata de átomos neutros: n.º de protones = n.º de neutrones

Sus respectivas configuraciones electrónicas son:



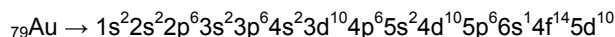
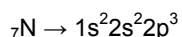
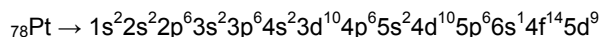
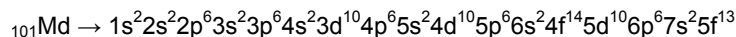
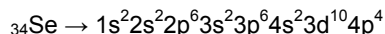
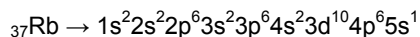
Los dos elementos pertenecen al grupo de los alcalinotérreos (configuración electrónica externa ns^2 , $n > 1$). El elemento B pertenece al tercer período ($n = 3$); es el magnesio. El elemento A pertenece al cuarto período ($n = 4$), debajo del magnesio; es el calcio.

b) Si pierden los dos electrones de sus últimos niveles energéticos pasan a tener una configuración electrónica externa $ns^2 np^6$, es decir, estable de gas noble. Por tanto, los iones que es de esperar que formen son iones dipositivos: Ca^{2+} y Mg^{2+} .

- 2.30** Clasifica los siguientes elementos en elementos representativos, metales de transición y de transición interna: rubidio (Z = 37), selenio (Z = 34), mendelevio (Z = 101), platino (Z = 78), nitrógeno (Z = 7) y oro (Z = 79).

Dado que Z es el número de protones y que se trata de átomos neutros: n.º de protones = n.º de electrones

Aplicamos el diagrama de Möller para establecer sus respectivas configuraciones electrónicas:



Sabiendo que los elementos representativos alojan su electrón diferenciador en orbital de tipo s o p, los metales de transición, en un orbital de tipo d, y los metales de transición interna, en un orbital de tipo f, tenemos que:

– Rubidio, selenio y nitrógeno son elementos representativos.

– Platino y oro son metales de transición.

– Mendelevio es un metal de transición interna.

2.31 a) Escribe la configuración electrónica, en el estado fundamental y en uno excitado, de un ion tetrapositivo de número másico 14 y que posee 8 neutrones.

b) ¿De qué elemento se trata? ¿Conoces alguna de sus características?

a) Representando el ion: ${}_{Z}^{14}\text{X}^{4+}$. $Z = A - n = 14 - 8 = 6$; n.º de electrones = $Z - \text{carga del ion} = 6 - 4 = 2$.

Configuración electrónica en su estado fundamental: $1s^2$.

Configuración electrónica en un estado excitado: $1s^1 3p^1$.

b) Su configuración electrónica en estado neutro sería: $1s^2 2s^2 2p^2$; pertenece al segundo período ($n = 2$) y al grupo de los carbonoideos ($ns^2 np^2$). Es el carbono.

Este isótopo se caracteriza por ser radiactivo y se desintegra con el tiempo. El cálculo de la pérdida de carbono-14 en los organismos muertos se utiliza para datar a los fósiles.

2.32 Basándote en la posición que ocupan en el sistema periódico, discute cuáles de las siguientes especies son isoelectrónicas entre sí: Si, Mn^{7+} , Ar, S^{2-} , Cd y Sn^{2+}

– Si: pertenece al tercer período y al grupo de los carbonoideos (grupo 14).

– Mn^{7+} : pertenece a la primera serie de metales de transición (cuarto período) y al grupo 7.

– Ar: es el gas noble (grupo 18) que se encuentra el tercer período.

– S^{2-} : es el anfígeno (grupo 16) del tercer período.

– Cd: es un metal de transición del grupo 12 y se encuentra en el quinto período.

– Sn^{2+} : pertenece al grupo de los carbonoideos (grupo 14) y se encuentra en el quinto período.

Las especies isoelectrónicas son las que poseen el mismo número de electrones.

Para poder comparar los electrones que tienen estas especies tenemos que tener en cuenta que los cationes han perdido electrones y tendríamos que desplazarnos hacia la izquierda en la tabla periódica tantos lugares como cargas positivas tengan. Así, Mn^{7+} y Ar son especies isoelectrónicas, así como Cd y Sn^{2+} .

Para comparar los electrones, si es un anión tendremos que desplazarnos hacia la derecha en la tabla periódica tantos lugares como carga tenga. El anión sulfuro tendrá los mismos electrones que el argón.

2.33 Un átomo de un elemento X posee un número atómico de 50 y un número másico de 119.

a) Simboliza el átomo y justifica sus valencias basándote en su configuración electrónica.

b) Esta sustancia sufre una “enfermedad” a la que la leyenda establece como una de las causas de la derrota que sufrió el ejército napoleónico en Rusia. ¿Cómo se denomina y en qué consiste esta enfermedad? Consulta la dirección de internet: www.e-sm.net/q2bach19.

a) ${}_{50}^{119}\text{X} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^2$

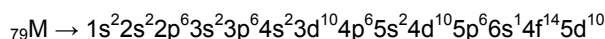
Las valencias que tiene son: +2 y +4. La valencia +2 supone la pérdida de los dos electrones del subnivel 5p, de forma que todos sus subniveles se quedan llenos y ganan estabilidad. La valencia +4 supone la pérdida de los electrones de su última capa ($5s^2 5p^2$), por lo que queda más estable.

b) El elemento químico es el estaño y la “enfermedad” que sufre a bajas temperaturas se denomina “peste del estaño”. A bajas temperaturas, por debajo de $13,2\text{ }^\circ\text{C}$, el estaño blanco (forma alotrópica normal del estaño a temperatura ambiente) se transforma en otra forma alotrópica, el estaño gris, un polvo más frágil y de muy baja densidad.

El ejército napoleónico no se adaptó al frío de la estepa debido, tal vez, a que los botones de estaño de sus guerreras se convirtieron en polvo y, en consecuencia, no pudieron cerrarlas para abrigarse convenientemente.

- 2.34 Un isótopo radiactivo de un metal de transición, cuyo período de semidesintegración es de 2,7 días, se emplea en algunos tratamientos contra el cáncer. Si su número másico es 198 y posee 119 neutrones, establece la configuración electrónica de su estado fundamental e identifica dicho elemento.

$Z = A - n = 198 - 119 = 79$. En un átomo neutro: $n.^{\circ}$ de electrones = $n.^{\circ}$ de protones = 79



Se encuentra en el sexto período ($n = 6$) y en el grupo 11 ($6s^1 5d^{10}$); se trata del oro.

- 2.35 a) De los siguientes elementos di cuál es el que pertenece al cuarto período y es un carbonioideo: galio, germanio, azufre y kriptón.

b) Basándote en su configuración electrónica calcula Z.

a) El grupo de los carbonioideos está formado por los elementos carbono, silicio, germanio, estaño y plomo. El carbono se encuentra en el segundo período, así que el elemento que se encuentra en el cuarto período es el germanio, Ge.

b) La configuración electrónica externa de los carbonioideos es $ns^2 np^2$ y si además se encuentra en el cuarto período ($n = 4$), su configuración será: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$.

Para calcular su número atómico (Z), que es el número de protones, sumamos los electrones que tiene (superíndices de la configuración electrónica), ya que al ser neutro $n.^{\circ}$ de electrones = $n.^{\circ}$ de protones. Por tanto, $Z = 32$.

TENDENCIAS PERIÓDICAS EN EL TAMAÑO ATÓMICO

- 2.36 ¿Cómo serán los tamaños del protón, H^+ , y del ion hidruro, H^- , en comparación con el del átomo de hidrógeno? Razona tu respuesta.

Como las tres especies tienen el mismo número de protones, el tamaño del anión es mayor que el del átomo neutro, y este, mayor que el del catión, ya que en este sentido aumenta la atracción del núcleo sobre los electrones. El protón no posee electrones, tiene sus orbitales vacíos.

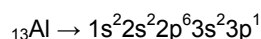
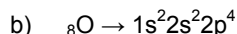
Orden decreciente de tamaños: $H^- > H > H^+$

- 2.37 Los iones X^{3+} e Y^{2-} son especies isoelectrónicas. El elemento que forma el anión pertenece al segundo período y es del grupo de los anfígenos.

a) ¿Qué elemento se representa con X? Justifica razonadamente tu respuesta.

b) Compara los radios atómicos de X e Y y los iónicos de X^{3+} e Y^{2-} .

a) El anfígeno del segundo período es el oxígeno y su número atómico es 8. El ion óxido (O^{2-}) tiene 10 electrones. Si es isoelectrónico con el ion óxido, el catión X^{3+} también poseerá 10 electrones. El número de protones de un catión es igual al número de electrones más la carga; por tanto, X tiene 13 protones. El elemento cuyo $Z = 13$ es el aluminio.

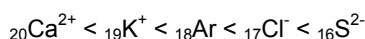


El radio atómico del aluminio será mayor que el radio del oxígeno porque el aluminio tiene sus últimos electrones en la tercera capa, mientras que el oxígeno los tiene en la segunda.

Como los iones son isoelectrónicos y la carga nuclear en el aluminio es mayor que en el oxígeno, el tamaño del catión aluminio será menor que el del ion óxido: $R_{\text{Al}} > R_{\text{O}}$; $R_{\text{O}^{2-}} > R_{\text{Al}^{3+}}$.

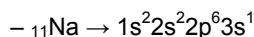
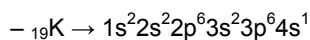
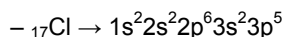
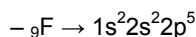
- 2.38 a) ¿Qué tienen en común en su estructura electrónica las especies químicas Ar, Cl⁻, K⁺, Ca²⁺ y S²⁻?**
b) Ordena las anteriores especies por orden creciente de radio. Justifica las respuestas.

- a) Fijándonos en sus posiciones en la tabla periódica, todas son especies isoelectrónicas, y poseen el mismo número de electrones y la misma configuración electrónica, que es la del argón.
- El cloro está un lugar a la izquierda del argón y al capturar un electrón pasa a tener el mismo número de electrones que él.
 - El azufre, al capturar dos electrones adquiere también la configuración del argón.
 - El potasio se encuentra un lugar por detrás; al perder un electrón pasa a tener los mismos que el gas noble.
 - El calcio se encuentra dos lugares por detrás, pero pierde dos electrones, con lo cual adquiere la configuración del gas noble.
- b) Como todas tienen el mismo número de electrones, el tamaño depende de la carga nuclear. Cuanto menor sea su carga nuclear (menor número atómico), con menos fuerza atraerá los electrones y mayor será el tamaño. El orden creciente de las especies dadas por su radio es:



- 2.39 a) Indica la configuración electrónica de los siguientes elementos: flúor (Z = 9), cloro (Z = 17), potasio (Z = 19) y sodio (Z = 11).**
b) Ordénalos de forma creciente, justificando tu respuesta, según su: radio atómico; primera energía de ionización; electronegatividad.

- a) Dado que Z es el número de protones y puesto que se trata de átomos neutros: n.º de protones = n.º de electrones:



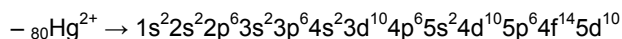
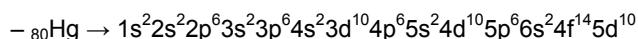
- b) El radio atómico aumenta al descender en un grupo y al avanzar hacia la izquierda en un período. Dadas las posiciones de los elementos en la tabla periódica, el orden creciente de radios es: F < Cl < Na < K

También es posible deducirlo observando sus configuraciones electrónicas. El flúor será el elemento de menor radio porque su última capa es la más pequeña, la 2; por la misma razón el potasio será el de mayor radio (su última capa es la 4). El cloro y el sodio se encuentran en el mismo período (los últimos electrones se alojan en el tercer nivel) pero el cloro tiene más protones por lo que su radio es menor.

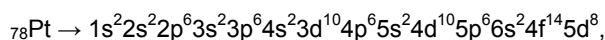
La primera energía de ionización aumenta al ascender en un grupo y al avanzar hacia la derecha en la tabla periódica; por tanto, el orden creciente de la primera energía de ionización es: K < Na < Cl < F

La electronegatividad aumenta con el número atómico en un período (hasta llegar a un valor máximo en los halógenos) y al ascender en un grupo. El orden creciente de electronegatividad es: K < Na < Cl < F

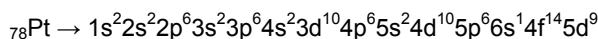
- 2.40 Escribe la configuración electrónica del ion mercurio dipositivo. ¿Coincide con la de un átomo cuyo número atómico sea dos unidades inferior al del mercurio? ¿Por qué?**



El mercurio al formar el catión dipositivo pierde los electrones de su orbital más externo (6s). Si seguimos las reglas habituales de llenado, su configuración electrónica no coincide con la del elemento con Z = 78:



cuya configuración real es:



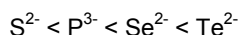
2.41 Compara los radios de los iones seleniuro, fósforo, sulfuro y telururo.

El fósforo se encuentra en el tercer período y pertenece al grupo de los nitrogeñoideos (grupo 15). El azufre se encuentra a la derecha del fósforo (tercer período, grupo 16). Por su situación en la tabla periódica, el fósforo tiene un electrón menos que el azufre, pero cuando forman los aniones el fósforo capta un electrón más; por tanto, los iones fósforo (P^{3-}) y sulfuro (S^{2-}) son especies isoelectrónicas.

Para especies isoelectrónicas, se cumple que a menor carga nuclear, mayor radio; por tanto, el fósforo tendrá mayor radio que el sulfuro.

El selenio y el telururo pertenecen al mismo grupo que el azufre (anfígenos) y se encuentran en el cuarto y en el quinto período, respectivamente. Al descender en el grupo, aumentan las capas y el tamaño es mayor; lo mismo ocurre con el tamaño de sus respectivos iones.

El orden creciente de sus respectivos radios es:



2.42 Dados los siguientes elementos: F, P, Cl y Na:

- Indica su posición (período y grupo) en el sistema periódico.
- Determina sus números atómicos y escribe sus configuraciones electrónicas.
- Ordena, razonadamente, los elementos de menor a mayor radio atómico.

- Flúor: pertenece al grupo de los halógenos (grupo 17) y se encuentra en el segundo período.
 - Fósforo: pertenece al grupo de los nitrogeñoideos (grupo 15) y se encuentra en el tercer período.
 - Cloro: es el halógeno que se encuentra debajo del flúor, por lo que está en el tercer período.
 - Sodio: es un metal alcalino (grupo 1) y se encuentra en el tercer período.

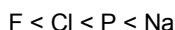
- Como el flúor es un halógeno del segundo período, su configuración electrónica externa es $2s^2 2p^5$. Su configuración electrónica completa es $1s^2 2s^2 2p^5$. Para determinar su número atómico (Z), que es el número de protones, sumamos los electrones que tiene (superíndices de la configuración electrónica). Como es neutro, n.º de protones = n.º de electrones. Por tanto, $Z = 9$.

El cloro que es el halógeno del tercer período tendrá la siguiente configuración: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Su número atómico es 17.

El fósforo es un nitrogeñoideo del tercer período ($3s^2 3p^3$); por tanto, su configuración electrónica es: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Tiene 15 electrones y, como es neutro, $Z = 15$.

El sodio es un metal alcalino del tercer período ($3s^1$). Su configuración electrónica es: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Tiene 11 electrones y, como es neutro, $Z = 11$.

- Sabiendo que el tamaño aumenta al descender un grupo y al movernos hacia la izquierda en un período, el orden creciente de radios es:



2.43 Para cada uno de los siguientes pares indica la especie de mayor radio.

- Calcio e ion calcio.
- Ion calcio e ion bromuro.
- Bromo e ion bromuro.

- Los cationes son siempre más pequeños que sus átomos neutros porque la carga nuclear permanece constante, mientras que el átomo pierde electrones. De este modo, los electrones restantes serán atraídos con más fuerza por el núcleo y, en consecuencia, disminuirá el radio. Por tanto, $R_{Ca^{2+}} < R_{Ca}$.

- El calcio es un metal alcalinotérreo del cuarto período. Cuando pierde los dos electrones y forma el ion calcio, adquiere la configuración electrónica del gas noble anterior, el argón.

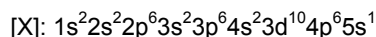
El bromo es el halógeno del cuarto período. Cuando forma el ion bromuro, adquiere la configuración electrónica del gas noble que tiene a su derecha, el kriptón (debajo del argón en la tabla periódica).

El ion bromuro tiene una capa más que el ion calcio. Por tanto, $R_{Ca^{2+}} < R_{Br^-}$.

- El bromo captura un electrón para dar el ion bromuro, con lo que su carga nuclear permanece constante. Aumentan las repulsiones entre los electrones y aumenta el tamaño. Por tanto, $R_{Br} < R_{Br^-}$.

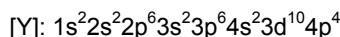
2.44 El catión monovalente de cierto elemento X y el anión divalente de otro elemento Y tienen la misma configuración electrónica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$

- Razonando la contestación, sitúa los elementos X e Y en el grupo y período del sistema periódico que les corresponde e indica los números atómicos.
 - Explica cuál de los dos iones tiene mayor volumen.
- a) Si el catión monovalente de X tiene 36 electrones (la suma de los superíndices de la configuración dada), X tendrá 37 electrones (un electrón más que su catión) y, al ser neutro, $Z = 37$.

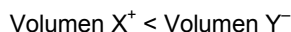


Se encuentra en el quinto período ($n = 5$) y pertenece al grupo de los metales alcalinos (ns^1).

Si el anión divalente de Y tiene 36 electrones, Y tiene dos electrones menos, es decir, 34. Por tanto, su número atómico es 34.



- b) Son especies isoelectrónicas, pero como el anión tiene menos carga nuclear su volumen será mayor.



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

- Explica cuántos protones tiene cada uno.
 - Explica cuál es el que tiene mayor y cuál menor radio iónico.
 - Explica cuál de los átomos correspondientes (O, F, Na, Mg) tiene el mayor radio atómico y cuál el menor.
- a) Al formarse los iones, los átomos ganan o pierden electrones y el número de protones permanece constante. Teniendo en cuenta que el número atómico (Z) es el número de protones y la posición de los elementos en el sistema periódico: $Z(O^{2-}) = Z(O) = 8$; $Z(F^-) = Z(F) = 9$; $Z(Na^+) = Z(Na) = 11$; $Z(Mg^{2+}) = Z(Mg) = 12$.
- b) Al tener el mismo número de electrones, el que tenga menor número de protones (Z) atraerá con menos fuerza los electrones y tendrá mayor radio. El de mayor radio es el óxido, y el de menor radio, el ion magnesio (mayor carga nuclear).
- c) El radio atómico aumenta al descender en un grupo y al movernos hacia la izquierda en un período. El sodio es el elemento con mayor radio atómico, y el flúor, el de menor radio.

TENDENCIAS PERIÓDICAS EN LA ENERGÍA DE IONIZACIÓN Y AFINIDAD ELECTRÓNICAS

2.46 Las tres primeras energías de ionización de un elemento químico son 738, 1450 y 7730 kJ mol^{-1} . Sabiendo que se trata de un elemento perteneciente al tercer período del sistema periódico, indica razonadamente:

- a qué grupo pertenece y su configuración electrónica.
 - qué tipo de enlace formará con los elementos del grupo de los halógenos.
- a) La primera energía de ionización es la que se requiere para extraer el electrón más débilmente unido a un átomo neutro, gaseoso y en su estado fundamental; la segunda energía de ionización es la que se requiere para extraer el electrón más débilmente unido al ion monopositivo, gaseoso y en su estado fundamental, y así sucesivamente.
- Para este elemento químico, la tercera energía de ionización es muy superior a las dos anteriores, lo que nos indica que el tercer electrón que se extrae se encuentra en una capa más interna y que el elemento tiene dos electrones de valencia (alcalinotérreo). Si también tenemos en cuenta que pertenece al tercer período, el elemento químico es el magnesio. Su configuración electrónica es: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$.
- b) Dará un enlace iónico. El magnesio es un metal alcalinotérreo, por lo que pierde fácilmente electrones, los cuales serán capturados por el halógeno (no metal) y se formarán los iones de gran estabilidad por su configuración electrónica característica de los gases nobles; su unión dará lugar al enlace iónico.

2.47 La energía mínima necesaria para arrancar un electrón a un átomo metálico es de 4,5 eV.

- a) ¿Significa eso que su primer potencial de ionización es de 4,5 eV? ¿Por qué?
- b) ¿Cuál es la mayor longitud de onda capaz de extraer dicho electrón?
- c) Si el átomo se encontrase en un estado excitado, ¿se vería modificado el valor de la energía? ¿Por qué?

Datos. $1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}\text{J}$; $h = 6,626 \cdot 10^{-34}\text{J s}$

a) No. La primera energía de ionización es la energía necesaria para arrancar el electrón más débilmente unido (energía mínima) a un átomo neutro, gaseoso y en su estado fundamental.

$$b) \quad E = \frac{hc}{\lambda} \rightarrow \lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} (\text{Js}) \cdot 3,0 \cdot 10^8 (\text{ms}^{-1})}{4,5 (\text{eV}) \cdot \frac{1,6 \cdot 10^{-19} (\text{J})}{1 (\text{eV})}} = 2,8 \cdot 10^{-7} \text{ m}; \quad \lambda = 280 \text{ nm}$$

c) Sí. Si el átomo está en un estado excitado y este último electrón se encuentra en un orbital más energético, se necesitaría menos energía para extraerlo.

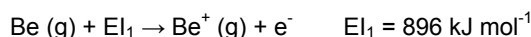
2.48 Las energías de ionización sucesivas para el berilio ($Z = 4$), dadas en eV, son: $E_1 = 9,3$; $E_2 = 18,2$, $E_3 = 153,4$, etc.

a) Define la primera energía de ionización y representa el proceso mediante la ecuación química correspondiente, expresando las energías en kJ mol^{-1} .

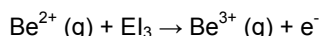
b) Justifica el valor tan alto de la tercera energía de ionización.

a) La primera energía de ionización es la energía necesaria para extraer el electrón más débilmente unido a un átomo neutro, gaseoso y en estado fundamental, y obtener así un ion monopositivo gaseoso y un electrón sin energía cinética.

$$E_1 = 9,3 (\text{eV}) \cdot \frac{1,6 \cdot 10^{-19} (\text{J})}{1 (\text{eV})} \cdot \frac{10^{-3} (\text{kJ})}{1 (\text{J})} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} (\text{mol}^{-1}) = 896 \text{ kJ mol}^{-1}$$



b) La tercera energía de ionización corresponde al proceso:

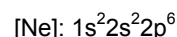
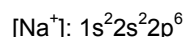
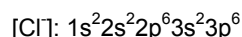


La configuración electrónica de ${}_4\text{Be}^{2+}$ es $1s^2$, muy estable, que corresponde a la configuración electrónica del gas noble helio. Extraer un electrón de un ion dipositivo supone la pérdida de esta estabilidad; además, este electrón se encuentra fuertemente atraído por el núcleo, dada la elevada carga nuclear del berilio (cuatro protones frente a los dos del helio).

2.49 Dados los átomos e iones siguientes: ion cloruro, ion sodio y neón:

- a) escribe su configuración electrónica.
- b) justifica cuál de ellos tendrá un radio mayor.
- c) razona a cuál de ellos será más fácil arrancarle un electrón.

a) Sabiendo que $Z_{\text{Cl}} = 17$, $Z_{\text{Na}} = 11$ y $Z_{\text{Ne}} = 10$, y que si es un átomo neutro, el número de electrones es igual al número atómico, si es un anión, el número de electrones es el número atómico más la carga, y si es un catión, el número de electrones es igual al número atómico menos la carga. Por tanto, tenemos:



b) El ion cloruro es el que tiene mayor radio, ya que tiene ocho electrones en la tercera capa, mientras que las otras especies solo tienen electrones hasta la segunda capa.

c) Al ion cloruro será más fácil arrancarle el último electrón, porque, además de estar más alejado del núcleo, está apantallado por la existencia de más electrones internos que en el catión sodio o neón.

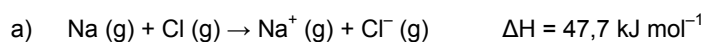
2.50 ¿Por qué no se toman en cuenta los electrones más externos para calcular la carga nuclear efectiva?

El apantallamiento es la disminución de la acción de la carga nuclear debido a las repulsiones entre un determinado electrón y los electrones más internos. El electrón apantallado sufre una carga nuclear efectiva menor que el número atómico, por lo que es menos atraído por el núcleo ($Z^* = Z - S$). Este efecto no lo tienen los electrones externos sobre uno determinado.

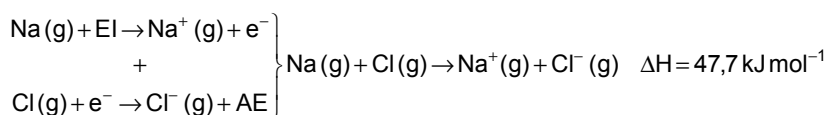
TENDENCIAS PERIÓDICAS EN LA ENERGÍA DE IONIZACIÓN Y AFINIDAD ELECTRÓNICA

2.51 En el proceso de formación de los iones aislados que componen la sal común se absorben 47,7 kJ mol⁻¹. Si la afinidad electrónica del no metal es -83,6 kcal mol⁻¹:

- identifica los iones que forman la sal común y escribe el proceso.
- calcula la energía de ionización del metal.



b) $AE = -83,6 \text{ (kcal mol}^{-1}) \cdot \frac{1 \text{ (kJ)}}{0,24 \text{ (kcal)}} = -348 \text{ kJ mol}^{-1}$



$$\text{EI} + \text{AE} = \Delta H \Rightarrow \text{EI} = \Delta H - \text{AE} = 47,7 \text{ (kJ mol}^{-1}) + 348 \text{ (kJ mol}^{-1}) = 396 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2.52 La longitud de onda crítica para ionizar un átomo de un elemento es de 2500 Å. ¿Cuál es la energía de la radiación? Exprésala en J y en eV.

Datos. $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$; $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$.

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ (Js)} \cdot 3,00 \cdot 10^8 \text{ (ms}^{-1})}{2500 \cdot 10^{-10} \text{ (m)}} = 7,95 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$E = 7,95 \cdot 10^{-19} \text{ (J)} \cdot \frac{1 \text{ (eV)}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ (J)}} = 4,97 \text{ eV}$$

2.53 La energía de ionización del litio es de 5,4 eV; sin embargo, la calculada teóricamente es de 30,6 eV. ¿A qué se debe esta discrepancia?

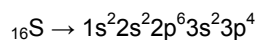
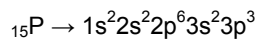
En la calculada teóricamente se toma la carga nuclear del litio como la carga real que actúa sobre el electrón del orbital 2s. Sin embargo, no es así, ya que los electrones del orbital 1s apantallan la carga nuclear. Si aplicamos las reglas de Slater para calcular la carga nuclear efectiva, tenemos:

$$Z_{2s}^* = Z - S = 3 - 2 \cdot 0,85 = 1,3$$

La carga nuclear efectiva sobre el último electrón es inferior a Z, por eso la energía que se requiere para extraer este electrón es mucho menor que la esperada.

2.54 La primera energía de ionización del azufre es menor que la del fósforo. Basándote en sus configuraciones electrónicas, razónalo.

Las respectivas configuraciones electrónicas del fósforo y del azufre son:



En el sistema periódico, el azufre se encuentra a la derecha del fósforo, por lo que su primera energía de ionización debería ser mayor y no menor (la energía de ionización crece al avanzar en un período).

Las configuraciones electrónicas con orbitales llenos o semilLENOS son más estables (están favorecidas energéticamente). El fósforo tiene los tres orbitales de tipo p del subnivel 3p semilLENOS y la pérdida de un electrón supone romper esta configuración estable; en cambio, el azufre tiene cuatro electrones en el subnivel 3p y si pierde un electrón sus orbitales 3p estarán semilLENOS, con lo que ganará estabilidad. Por tanto, la energía que se requiere para extraer el último electrón al azufre es menor.

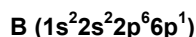
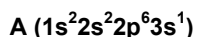
2.55 Dos átomos poseen las siguientes configuraciones electrónicas: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ y $1s^2 2s^2 2p^6$. El primer potencial de ionización de uno es 2080 y el del otro 496 kJ mol⁻¹. Asigna cada valor a cada una de las configuraciones electrónicas, justificando la respuesta.

La primera energía de ionización es la energía necesaria para extraer el electrón más débilmente unido a un átomo neutro, gaseoso y en estado fundamental, obteniendo así un ion monopositivo gaseoso y un electrón sin energía cinética.

El primer elemento cuya configuración electrónica externa es $3s^1$ posee un único electrón en el tercer nivel de energía y su pérdida conduce a un catión estable con configuración electrónica de gas noble. Por esta razón necesitará poca energía, es decir, 496 kJ mol⁻¹.

El segundo elemento posee el octeto completo (configuración electrónica estable de gas noble) y la pérdida de un electrón conducirá a una especie menos estable, de ahí que su energía de ionización sea muy elevada, es decir, 2080 kJ mol⁻¹.

2.56 Sean las configuraciones electrónicas de los átomos neutros:



razona si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones.

- Se necesita energía para pasar de A a B.**
 - A y B representan elementos distintos.**
 - Se requiere menor cantidad de energía para arrancar un electrón de B que de A.**
- Verdadero. B es un estado excitado de A en el que el electrón más externo pasa de ocupar un subnivel 3s a uno 6p que es más energético, por lo que para ello tiene que absorber energía.
 - Falso. A y B son átomos neutros. Como tienen el mismo número de electrones (11), también tienen el mismo número de protones y su número atómico es el mismo; A y B, por tanto, representan al mismo elemento químico.
 - Verdadero. El electrón más externo de B está más alejado del núcleo que el de A; por tanto, hace falta menos energía para extraer el electrón de B que de A.

2.57 ¿Tiene algo que ver el fenómeno del apantallamiento con que la energía de ionización disminuya al bajar en un grupo?

El fenómeno de apantallamiento sí influye en esta disminución. Cuando los electrones de valencia descienden en un grupo se sitúan en capas cada vez más externas, por lo que arrancar uno de estos electrones requiere menos energía. Por otro lado, hay un aumento de la carga nuclear a medida que descendemos en el grupo, pero se ve apantallada porque al ir aumentando las capas aumentan los electrones internos; por esta razón la carga nuclear efectiva que sienten esos electrones de valencia es menor que Z .

Si tomamos un grupo del sistema periódico (por ejemplo, el 2) y calculamos Z^* , observaremos la influencia del apantallamiento sobre el último electrón.

$$Z^* = Z - S$$

$$[\text{Be}]: 1s^2 2s^2 \rightarrow Z_{2s^*} = Z - S = 4 - (1 \cdot 0,35 + 2 \cdot 0,85) = 4 - 2,05 = 1,95$$

$$[\text{Mg}]: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 \rightarrow Z_{3s^*} = Z - S = 12 - (1 \cdot 0,35 + 8 \cdot 0,85 + 2 \cdot 1) = 12 - 9,15 = 2,85$$

$$[\text{Ca}]: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 \rightarrow Z_{4s^*} = Z - S = 20 - (1 \cdot 0,35 + 8 \cdot 0,85 + 10 \cdot 1) = 20 - 17,15 = 2,85$$

$$[\text{Sr}]: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 \rightarrow Z_{5s^*} = Z - S = 38 - (1 \cdot 0,35 + 8 \cdot 0,85 + 28 \cdot 1) = 38 - 35,15 = 2,85$$

Cualquiera de los dos electrones del orbital 3s, 4s y 5s del Mg, Ca y Sr, respectivamente, siente la misma carga nuclear efectiva, pero al aumentar n aumenta la distancia al núcleo, por lo que es más fácil arrancar el electrón y la energía de ionización es menor.

TENDENCIAS PERIÓDICAS EN LA ELECTRONEGATIVIDAD Y REACTIVIDAD

2.58 Si los halógenos son elementos no metálicos, ¿podrías explicar el lustre o brillo metálico que posee el yodo?

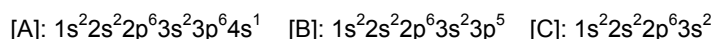
El brillo metálico del yodo no se debe a que sea el elemento con menos carácter de no metal (a excepción del astato) de los halógenos, sino a que tiene un coeficiente de absorción muy grande para algunas longitudes de onda del visible. Por esta razón, presenta lo que se denomina "color de superficie" y la luz que vemos es la que se refleja en la superficie sin haber penetrado prácticamente en el material. Esta reflectividad tan alta para las longitudes de onda que absorbe intensamente hace que muestre un brillo que recuerda al metálico.

2.59 Dados los elementos A, B y C de números atómicos 19, 17 y 12, respectivamente, indica:

- la configuración electrónica de sus respectivos estados fundamentales.
- el grupo de la tabla periódica a que pertenece cada uno.
- el tipo de enlace formado cuando se unen A y B. Razona la respuesta.
- el tipo de enlace formado cuando se unen entre sí dos átomos de B. Razona la respuesta.

- a) Puesto que se trata de átomos neutros: n.º de protones = n.º de electrones.

Para establecer sus configuraciones electrónicas aplicamos el diagrama de Möller:



- b) Para determinar el grupo de la tabla periódica al que pertenece cada uno, nos fijamos en su configuración electrónica externa. Todos ellos son elementos representativos porque su electrón diferenciador se encuentra en orbitales de tipo s o p. Por tanto:

– A: pertenece al grupo 1 (metales alcalinos), ya que su configuración electrónica externa es ns^1 .

– B pertenece al grupo 17, al de los halógenos ($ns^2 np^5$).

– C: pertenece al grupo 2, al de los metales alcalinotérreos (ns^2).

- c) La unión de un metal alcalino y un halógeno se produce a través de un enlace iónico. El metal cede un electrón al no metal; de este modo, el primero queda como un catión, y el segundo, como un anión. Los iones formados (A^+ , B^-) tienen configuración estable de gas noble y se atraen entre ellos por fuerzas electrostáticas.

- d) La unión de dos átomos del halógeno B se produce cuando se comparten electrones para conseguir completar el octeto (configuración electrónica de gas noble). El enlace es, por tanto, de tipo covalente.

2.60 De los siguientes metales, ¿cuál reaccionará más violentamente con el agua: litio, potasio, magnesio, cobre, o hierro?

Reaccionará más violentamente con el agua el que posea mayor carácter metálico (menor energía de ionización, mayor tendencia a dar electrones). Teniendo en cuenta que el carácter metálico aumenta al movernos hacia la izquierda en un período y al descender en un grupo, el elemento pedido será el potasio.

2.61 Según su estructura electrónica:

- deduce el tipo de enlace que se dará entre el elemento químico de número atómico 11 y el de número atómico 35.
- razona cuál de ellos será más electronegativo y cuál más oxidante.
- indica el número de electrones desapareados que presentarán ambos en su estado fundamental.

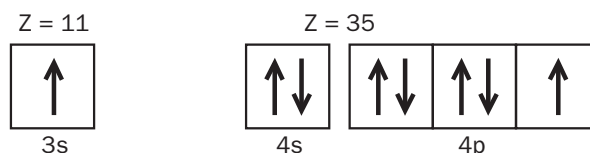
a) Sus configuraciones electrónicas son:

$$Z = 11, 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$$

$$Z = 35, 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$$

El primero es un metal alcalino (ns^1), concretamente el sodio, y el segundo es un no metal, concretamente el bromo, que pertenece al grupo de los halógenos ($ns^2 np^5$). El enlace que se dará entre ellos será iónico al perder un electrón el sodio y ganarlo el bromo, y se formarán los iones respectivos, Na^+ y Br^- . Estos iones tienen la configuración electrónica estable de gas noble y su unión conduce a la formación de un compuesto iónico.

- La electronegatividad es la tendencia que posee un átomo a atraer hacia sí los pares electrónicos compartidos en un enlace; y el poder oxidante es la tendencia a capturar electrones. Por tanto, el elemento más electronegativo también será el más oxidante. El bromo será el más electronegativo y con mayor carácter oxidante, ya que es un halógeno y al capturar un electrón adquiere estabilidad. Por el contrario, el sodio consigue esta estabilidad cediendo un electrón.
- Ambos elementos tienen un electrón desapareado. Lo podemos ver en el diagrama orbital:



2.62 Basándote en la electronegatividad del cloro, razona si la formación del ion cloruro a partir de cloro es un proceso sencillo. ¿Se formaría este anión si se enfrentase un átomo de cloro a uno de flúor? ¿Por qué?

La formación del ion cloruro a partir de cloro sí es un proceso sencillo, ya que el cloro es un elemento muy electronegativo porque si captura un electrón alcanza la configuración electrónica del gas noble argón, el cual tiene una elevada estabilidad.

Al enfrentar un átomo de cloro a uno de flúor no se formaría este anión, ya que de hacerlo sería el de flúor el que ganase el electrón porque es más oxidante (mayor tendencia a coger electrones) que el cloro.

2.63 Indica la configuración electrónica de la capa de valencia correspondiente al elemento del grupo 15 situado en el cuarto período. ¿Qué tipo de enlace poseen los óxidos de este elemento?

Pertenece al grupo 15, que es el grupo de los nitrogenoideos. Este grupo se caracteriza por una configuración electrónica externa $ns^2 np^3$ y, si además se encuentra en el cuarto período, la configuración de su capa de valencia es $4s^2 4p^3$.

Como al descender en el grupo aumenta el carácter metálico, el nitrógeno y el fósforo son no metales, el arsénico y el antimonio son semimetales, y el bismuto es metal. El arsénico forma óxidos covalentes.

2.64 Cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividad entre los dos átomos que se unen, mayor es el carácter iónico de la sustancia formada. Basándote en las configuraciones electrónicas siguientes $1s^2 2s^2 2p^6$; $1s^2 2s^2 2p^5$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; y $1s^2 2s^2 2p^4$

Discute:

- ¿Cuáles son metales y cuáles no?
 - Señala dos elementos que den una sustancia iónica, justificando tu respuesta.
 - De todas las especies químicas dadas, ¿cuál es la que posee mayor poder oxidante?
- a) La primera configuración corresponde a un gas noble ($ns^2 np^6$); la segunda, a un halógeno ($ns^2 np^5$); la tercera, a un metal alcalino (ns^1); y la cuarta, a un anfígeno ($ns^2 np^4$). Por tanto, solo la tercera configuración es un metal; las demás son no metales.
- b) La unión del halógeno (segunda configuración) con el metal alcalino (tercera configuración) dará una sustancia iónica. El halógeno necesita un electrón para adquirir la configuración electrónica estable de gas noble y al metal alcalino le sobra un electrón para conseguir la misma configuración: se intercambian los electrones para formar los iones cuya unión conduce a una sustancia iónica.
- c) El elemento que más tendencia tiene a coger electrones de los cuatro propuestos (mayor afinidad electrónica) es el halógeno, el flúor.

2.65 La configuración electrónica de un átomo excitado de un elemento es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 5s^1$. Razone cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas y cuáles falsas.

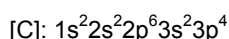
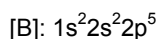
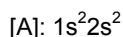
- Pertenece al grupo de los alcalinos.
 - Pertenece al período 5 del sistema periódico.
 - Tiene carácter metálico.
- a) Verdadero. Este átomo tiene 19 electrones y como es neutro su $Z = 19$. Si estuviese en su estado fundamental su configuración sería $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$, que correspondería a un metal alcalino.
- b) Falso. La configuración electrónica de su capa de valencia es $4s^1$; como $n = 4$ se encuentra en el cuarto período.
- c) Verdadero. Se trata de un metal alcalino con solo un electrón de valencia y con baja energía de ionización; por tanto, puede formar fácilmente un catión, propiedad característica de los metales.

PROBLEMAS DE SÍNTESIS

2.66 Los números atómicos de tres elementos A, B y C son, respectivamente, 4, 9 y 16.

- Identifica dichos elementos y sitúalos en el sistema periódico.
- Indica cuál de ellos posee mayor energía de ionización, electronegatividad y afinidad electrónica.

a) Las respectivas configuraciones electrónicas de los elementos A, B y C son:



A es un elemento del segundo período porque su capa de valencia es la 2 y pertenece al grupo de los metales alcalinotérreos (ns^2). Se trata del berilio.

B es un elemento del segundo período (último nivel que llena el 2) y pertenece al grupo de los halógenos ($ns^2 np^5$). Se trata del flúor.

C es un elemento del tercer período ($n = 3$) y pertenece al grupo de los anfígenos ($ns^2 np^4$). Se trata del azufre.

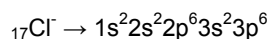
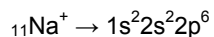
- b) La energía de ionización, la electronegatividad y la afinidad electrónica (en valor absoluto) aumentan al avanzar hacia la derecha en un período y al subir en un grupo. Por tanto, de estos tres elementos el que posee los mayores valores de estas tres propiedades es el flúor.

2.67 El cloruro de sodio o sal común es una sustancia iónica formada por el catión sodio y el anión cloruro.

a) Indica cuál de los dos iones posee mayor radio, justificando tu respuesta.

b) ¿Son ambas especies isoelectrónicas? Razona tu respuesta.

a) Las respectivas configuraciones electrónicas del catión sodio y del anión cloruro son:



El ion cloruro tiene mayor radio, ya que, aunque los dos tienen configuración electrónica de gas noble, el cloro tiene una capa más.

b) No. El catión sodio tiene 10 electrones ($Z - 1$) y el anión cloruro tiene 18 electrones ($Z + 1$).

3 Uniones entre átomos

- Indica si las afirmaciones siguientes son verdaderas o falsas (razona tu respuesta).
 - Todos los átomos son estables con 8 electrones en su última capa.
 - Los gases nobles no son completamente inertes.
 - Cuando se forma un enlace, la especie resultante gana energía respecto a los átomos por separado.
 - Para que tenga lugar un enlace, los átomos deben tener características muy diferentes.
- Ante un golpe brusco, como el de un martillo, ¿se comporta igual un sólido iónico y uno metálico? Explica tu respuesta basándote en su estructura.
- ¿Por qué crees que las reacciones químicas entre compuestos iónicos en disolución suelen ser mucho más rápidas que en fase sólida?
- Indica si las afirmaciones siguientes son verdaderas o falsas (razona tu respuesta).
 - Las uniones dentro de una red cristalina son siempre de tipo iónico.
 - Las redes cristalinas de los metales están formadas por iones positivos y negativos.
 - El enlace entre elementos de igual naturaleza es siempre metálico.
 - Para formar un enlace metálico se necesita que el elemento tenga orbitales desocupados.
- Indica qué elemento tendrá más tendencia a formar compuestos iónicos con un determinado halógeno.
 - Uno A con número atómico $Z = 11$ u otro B con $Z = 14$.
 - Uno A con número atómico $Z = 11$ u otro C con $Z = 37$.
- Responde a las siguientes cuestiones.
 - ¿Cómo varía la energía reticular de un compuesto iónico al aumentar el tamaño de sus iones?
 - ¿Qué sucederá al respecto si aumenta la carga de sus iones?

7. Para el premio Nobel de Química L. C. Pauling, un enlace es predominantemente iónico cuando la diferencia entre sus electronegatividades es mayor de 1,7. Indica cuáles de los siguientes compuestos son predominantemente iónicos, consultando la tabla de electronegatividades.

LiBr, Li₂S, Li₃B, H₂S, H₂, BH₃, CsF

Átomo	Li	Br	S	B	H	Cs	F
Electronegatividad de Pauling	1,0	2,8	2,5	2,0	2,1	0,7	4,0

8. ¿Cuántos átomos por unidad cristalina contiene un metal que cristaliza según una red cúbica centrada en caras?
9. Describe un ciclo energético de Born-Haber que permita calcular la energía reticular del sulfuro de bario y compara esta energía reticular con la del sulfuro de estroncio. Indica qué cristal será más fácil de fundir.
10. ¿Es el enlace iónico el único representante de las fuerzas electrostáticas? De no ser así, ¿es el más fuerte?

Solucionario

- Las respuestas razonadas son las siguientes:
 - Falso. Los elementos del período 1 son estables y la primera capa se completa con la configuración $1s^2$, esto es, con dos electrones en la capa de valencia.
 - Verdadero. Aunque son prácticamente inertes, se han descubierto algunos compuestos principalmente del xenón y del kriptón con halógenos y el oxígeno, pero son escasos.
 - Falso. Los átomos se unen para alcanzar un estado más estable de mínima energía.
 - Falso. En el enlace iónico se unen átomos de propiedades muy diferentes, pero en el covalente se unen no metales entre sí, y en el metálico, metales.
- No, los sólidos son frágiles, de tal forma que ante un golpe brusco se rompen. El golpe desplaza la estructura iónica, lo que hace que los iones de igual signo se enfrenten. Lo que antes eran grandes fuerzas de atracción electrostática, ahora lo son de repulsión y el cristal rompe por esa zona (figura 1).
En los metales un desplazamiento de la red no produce grandes cambios; y el metal solo se deforma pero no se rompe (figura 2).

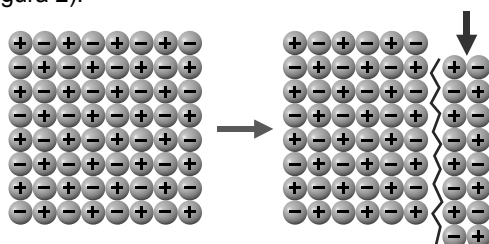


Figura 1

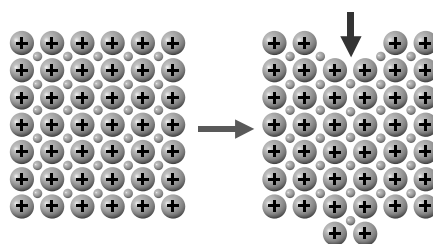


Figura 2

- Además de aumentar la probabilidad de contacto entre las especies, cuando los compuestos iónicos se disuelven ya han roto las fuerzas electrostáticas que mantenían unidos los iones. Desde el punto de vista energético, esto facilita que los iones reaccionen con otros presentes en la disolución.
- Las respuestas razonadas son las siguientes.
 - Falso. También existen redes cristalinas metálicas.
 - Falso. Están formadas por iones positivos (cationes metálicos).
 - Falso. El enlace covalente es también entre átomos de igual naturaleza (no metales).
 - Verdadero. Según la teoría de banda, un enlace metálico supone la existencia de múltiples enlaces covalentes que forman orbitales de energía muy próxima (bandas de energía). Los enlaces covalentes se forman entre orbitales semiocupados.
- En cada caso, el elemento con más tendencia será el siguiente.
 - Las configuraciones electrónicas de cada uno serían:
 ${}_{11}\text{A} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ (grupo 1, período 3, es el sodio)
 ${}_{14}\text{B} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ (grupo 14, período 3, es el silicio)
 Los halógenos son no metales con tendencia a captar un electrón para completar su capa de valencia. De estos dos elementos, el de mayor tendencia a ceder electrones es el sodio, ya que tiene un electrón en la capa de valencia, mientras que el silicio tiene 4.
 Los dos pertenecen al mismo período, el tercero. Como la tendencia a ceder un electrón viene dada por el menor potencial de ionización (energía necesaria para arrancar un electrón a un átomo $\text{A} + \text{EI} \rightarrow \text{A}^+ + \text{e}^-$) y como este aumenta en un período al hacerlo el número atómico, el sodio tiene menor potencial de ionización y, en consecuencia, mayor tendencia a ceder su electrón.
 - Las configuraciones electrónicas de cada uno serían:
 ${}_{11}\text{A} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ (grupo 1, período 3, es el sodio)
 ${}_{14}\text{B} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1$ (grupo 1, período 5, es el rubidio)

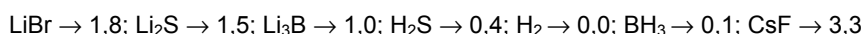
Los dos pertenecen al mismo grupo. Como la tendencia a ceder un electrón viene dada por el menor potencial de ionización y este crece en un grupo al disminuir el número atómico, el rubidio tiene menor potencial de ionización y, en consecuencia, mayor tendencia a ceder su electrón que el sodio.

6. La energía reticular de un cristal es proporcional a las fuerzas que unen a los aniones y cationes en la red cristalina. Como estas son de tipo electrostático se regirán por la ley de Coulomb:

$$F = k \frac{qq'}{d^2}$$

- a) Al aumentar el tamaño de los iones, aumenta la distancia y disminuye la fuerza. Por tanto, la energía reticular disminuye.
 b) Al aumentar la carga de alguno de los iones lo hace la fuerza, por lo que también aumenta la energía reticular.

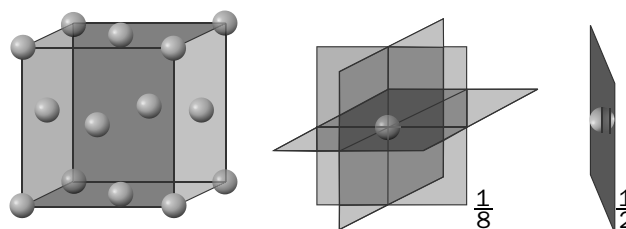
7. La diferencia de electronegatividades entre los átomos para cada compuesto es la siguiente:



Por tanto, según este criterio, los predominantemente iónicos son LiBr y CsF.

8. Tenemos 8 átomos en los vértices del cubo, pero cada uno pertenece a 8 a su vez. Por tanto, de ese átomo corresponde 1/8 del volumen a cada unidad.

En las caras tenemos 6 átomos y cada uno pertenece a 2 unidades cúbicas, luego a cada uno le pertenece 1/2 del volumen de cada átomo. Así:



$$\text{Átomos} = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4 \text{ átomos por unidad cristalina}$$

9. Del ciclo de Born-Haber del sulfuro de bario se deduce:

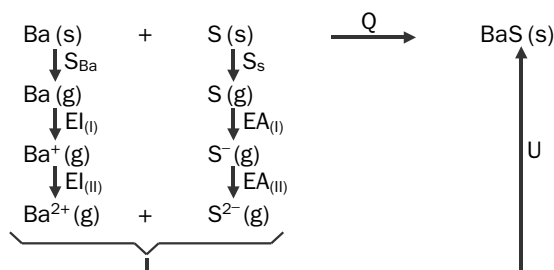
$$Q = S_{\text{Ba}} + S_{\text{S}} + EI_1 + EI_2 + EA_1 + EA_2 + U$$

$$U = Q - (S_{\text{Ba}} + S_{\text{S}} + EI_1 + EI_2 + EA_1 + EA_2)$$

Dado que $U = k \frac{q_1 q_2}{d_0}$, siendo $d_0 = r^+ + r^-$, y como

$$r(\text{Sr}^{2+}) < r(\text{Ba}^{2+}) \Rightarrow U(\text{SrS}) > U(\text{BaS}),$$

se cumplirá que la temperatura de fusión del sulfuro de bario será menor que la del sulfuro de estroncio.



10. No es el único. Todas las uniones entre átomos, moléculas o iones en las que se produzcan atracciones de partes positivas con negativas son de tipo electrostático. Las moléculas dipolares poseen una parte de la molécula con densidad de carga positiva y otra con densidad de carga negativa. Al enfrentarse dos moléculas, los polos opuestos se orientan y se atraen (atracción electrostática).

Algo parecido pasa con las moléculas que forman enlaces de hidrógeno (como el agua). Pero, sin duda, los enlaces más fuertes se producen entre los cationes y los aniones presentes en un enlace iónico, pues son átomos con carga positiva o negativa, mientras que en el resto de los casos son densidades de carga, mucho menores.

3

Uniones entre átomos

EJERCICIOS PROPUESTOS

3.1 Completa la siguiente tabla, señalando el tipo de enlace que se establece entre los átomos A y B.

A	B	Tipo de enlace
He	Ne	No existe enlace
O	Al	Enlace iónico
O	N	Enlace covalente
Ca	S	Enlace iónico
Ag	Hg	Enlace metálico
Cl	O	Enlace covalente

3.2 Nombra las siguientes sustancias e indica razonadamente el tipo de enlace existente entre sus átomos: NH_3 (g), NaF (s), N_2 (g), MgO (s), HCl (g), Fe (s), CaCO_3 (s)

Poseen enlace covalente las siguientes especies: NH_3 (amoníaco), N_2 (nitrógeno), HCl (cloruro de hidrógeno).

Poseen enlace iónico: NaF (fluoruro de sodio), MgO (óxido de magnesio).

Posee enlace metálico el Fe (hierro).

En el CaCO_3 (carbonato de calcio) existe enlace iónico entre los iones Ca^{2+} y el ion carbonato CO_3^{2-} y enlace covalente entre el carbono y el oxígeno de este oxoanión.

Solamente son moléculas las especies químicas que posean enlaces covalente, ya que las demás forman redes infinitas.

3.3 Razona el valor de la electrovalencia de cada uno de los componentes de las siguientes sustancias iónicas: CaBr_2 , KF , BaO , SrS .

Datos. Valores de Z: Ca = 20, Br = 35, K = 19, F = 9, Ba = 56, O = 8, Sr = 38, S = 16

Basándonos en que en los átomos neutros el número de electrones es igual al número de protones y que Z es el número de protones, establecemos las configuraciones electrónicas de los distintos elementos:

[Ca]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

[Br]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$

[K]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

[F]: $1s^2 2s^2 2p^5$

[Ba]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2$

[O]: $1s^2 2s^2 2p^4$

[Sr]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2$

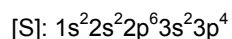
[S]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

La electrovalencia de los elementos alcalinotérreos: Ca, Sr y Ba será +2, ya que al perder dos electrones, el ion respectivo formado adquiere la configuración electrónica cerrada del gas noble más próximo; esto le confiere estabilidad. Por la misma razón, el potasio pierde su electrón de valencia y su electrovalencia es +1.

Los halógenos F y Br capturan un electrón, y proporcionan aniones monovalentes estables que cumplen la regla del octeto; por tanto, la electrovalencia es -1. Por la misma razón, los anfígenos O y S poseen de electrovalencia +2.

3.4 Basándote en la configuración electrónica del azufre, razona las electrovalencias que cumplen la regla del octeto.

La configuración electrónica del azufre es:



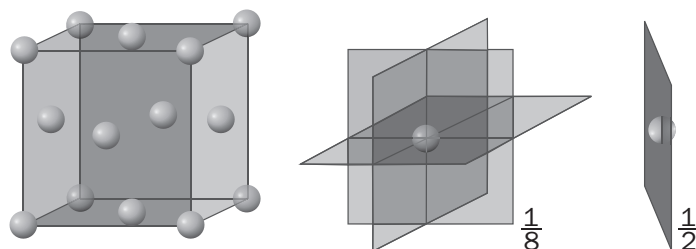
Le faltarían dos electrones para alcanzar la configuración del gas noble más próximo, el argón. Así su electrovalencia es -2 . Por otro lado, si pierde los seis electrones de valencia cumplirá también la regla del octeto; en este caso la electrovalencia es $+6$.

3.5 Determina el número de átomos por unidad cristalina en una red cúbica centrada en las caras.

En una red cúbica centrada en las caras, cada ion se rodea de seis iones de signo contrario. El índice de coordinación tanto para el anión como para el catión, para mantener la neutralidad eléctrica, deberá ser $(6,6)$.

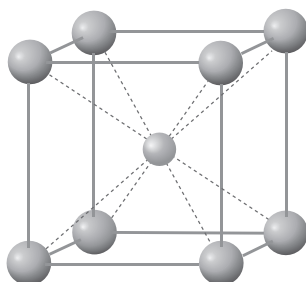
Tenemos ocho átomos en los vértices del cubo, pero cada uno pertenece a ocho a su vez; por tanto, de ese átomo corresponde $\frac{1}{8}$ del volumen a cada unidad.

En las caras tenemos seis átomos, y cada uno pertenece a dos unidades cúbicas; luego a cada uno le pertenece $\frac{1}{2}$ del volumen de cada átomo. Así: $\text{Átomos} = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4 \frac{\text{átomos}}{\text{celda unidad}}$



3.6 Dibuja la celda unidad de una sustancia cristalina AB de índice de coordinación $(8,8)$.

Un índice de coordinación $(8,8)$ significa que cada ion se rodea de ocho iones del signo contrario. Esto corresponde con una red cúbica centrada en el cuerpo.



3.7 A partir del esquema del ciclo de Born-Haber para el fluoruro de sodio:

- Nombra y define las energías implicadas en los diferentes procesos.
- Justifica el signo de dichas energías.
- En función del tamaño de los iones, justifica si la energía reticular del fluoruro de sodio será mayor o menor, en valor absoluto, que la del cloruro de sodio.

- a) ΔH_f : entalpía de formación. Es la energía desprendida en el proceso de formación de un mol de cristal iónico en estado sólido a partir de sus elementos en estado estándar. Al ser una entalpía, el proceso se realiza a presión constante.

EI: energía de ionización. Es la energía necesaria para arrancar el electrón más débilmente unido a un átomo neutro gaseoso y en estado fundamental, y obtener un ion mononegativo gaseoso más un electrón sin energía cinética. Existe una segunda y tercera energía de ionización según el número de electrones eliminados.

AE: afinidad electrónica. Es la energía desprendida en el proceso en el que un átomo neutro, gaseoso y en estado fundamental (en este caso el flúor) captura un electrón, transformándose en un ion mononegativo gaseoso. Al igual que la energía de ionización, existe una segunda, tercera, etc. afinidad electrónica, pero estos son procesos energéticamente desfavorables.

ΔH_D : entalpía de disociación. Es la energía necesaria para romper los enlaces existentes en un mol de sustancia, obteniéndose los átomos por separado.

U: energía reticular o de red. Es la energía desprendida en el proceso de formación de un mol de cristal iónico sólido a partir de sus iones en estado gaseoso.

ΔH_s : entalpía de sublimación. Es la energía necesaria para transformar un mol de una sustancia del estado sólido al gaseoso (sublimación).

- b) Los procesos energéticamente favorables son aquellos en los que se desprende energía. Según el criterio de signos, si la energía se desprende, tiene signo negativo, y es positiva si es absorbida.

Tendrán signo negativo: AE, U y ΔH_f (si el cristal, como en este caso, es más estable que los reactivos). Serán positivas: EI, ΔH_D , y ΔH_s , ya que son procesos que requieren un aporte de energía.

- c) Sabiendo que la energía reticular es directamente proporcional al producto de las cargas de los iones e inversamente proporcional a la distancia interiónica, tenemos que la energía reticular del fluoruro de sodio es mayor que la energía reticular del cloruro de sodio. Esto se debe a que las cargas de los iones son iguales en ambos cristales iónicos (+1, -1); el radio del catión también será el mismo, pero el del ion fluoruro es menor que el radio del ion cloruro y, por tanto, a menor radio del anión, menos distancia y, en consecuencia, mayor energía reticular.

3.8 Razona la veracidad de la siguiente afirmación: “Si la afinidad electrónica no es capaz de contrarrestar el potencial de ionización no se formará cristal iónico”.

Falso. La afinidad electrónica no es suficiente, en general, para contrarrestar el potencial de ionización. El cristal se formará si su entalpía de formación es menor que 0 y esto pasará si la energía desprendida (AE y U) es mayor que la absorbida (EI, ΔH_s , ΔH_D).

3.9 Razona el tipo de enlace que presenta una sustancia A que a temperatura ambiente es sólida, es insoluble en disolventes apolares y no conduce la corriente eléctrica en ningún estado físico.

Una sustancia será iónica si es soluble en disolventes polares como el agua y conduce la corriente en disolución o fundida. Mientras que una sustancia es covalente cuando no es soluble en disolvente polares, y no conduce la corriente en ningún estado. Una sustancia metálica conduce siempre la corriente en cualquier estado. Por tanto, la sustancia A es covalente.

3.10 Ordena razonadamente, de mayor a menor temperatura de fusión, los cloruros de los metales alcalinos.

Los cloruros de los metales alcalinos (grupo I) son: LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl. El francio, Fr, no se considera, por ser radioactivo. Al aumentar el tamaño de los iones, disminuye la energía reticular y también las temperaturas de fusión. En todos ellos tenemos el mismo anión, por lo que la temperatura de fusión disminuirá al aumentar el tamaño del catión alcalino; como hemos visto en la unidad anterior, el tamaño aumenta al descender en un grupo. Por tanto: LiCl > NaCl > KCl > RbCl > CsCl.

3.11 ¿Por qué la conductividad eléctrica de un metal disminuye al calentarlo?

Al aumentar la temperatura, aumenta la energía cinética y, por tanto, el movimiento de oscilación de las partículas (cationes), lo que dificulta el movimiento de translación libre de los electrones a lo largo de la red.

- 3.12 El cobre presenta una distribución de sus cationes en forma de red cúbica centrada en caras o compacta, y el sodio presenta una distribución cúbica centrada en el cuerpo. ¿Cuál de ellos presenta mayor dureza y por qué?**

A mayor compactación más dureza y mayor punto de fusión. Por tanto, presentará más dureza el cobre que se distribuye en una red cúbica compacta.

- 3.13 Observa los puntos de ebullición de la tabla y razona si los valores son lógicos en relación con la información del ejercicio 12.**

Sí, a mayor grado de compactación, mayor punto de fusión y mayor dureza.

- 3.14 ¿Por qué se usan cucharas de palo o con mango de plástico para dar vueltas a la comida y no las fabricadas completamente de metal?**

El metal transmite fácilmente la agitación térmica, pues al tener los electrones móviles pueden ir transmitiendo la energía de unas partículas a otras; así, la agitación llega al otro extremo y nos quemamos la mano.

EJERCICIOS Y PROBLEMAS

NATURALEZA DEL ENLACE QUÍMICO

- 3.15 Considera las moléculas siguientes: H_2O , HF , H_2 y NH_3 . Contesta razonadamente a cada una de las siguientes cuestiones:**

a) ¿Cuál presenta el enlace con mayor contribución iónica?

b) ¿Cuál presenta el enlace con mayor contribución covalente?

a) Un enlace tendrá mayor contribución iónica cuanto mayor diferencia de electronegatividad exista entre los átomos que se unen. Así, el de mayor carácter iónico es el HF .

b) El de mayor contribución covalente es la molécula de H_2 , ya que se unen dos átomos iguales, por lo que compartirán los electrones por igual.

- 3.16 Justifica la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:**

a) Los metales alcalinos no reaccionan con los halógenos.

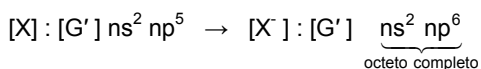
b) Los halógenos reaccionan con la mayoría de los metales, formando sales iónicas.

c) En la molécula $AgNO_3$, todos los enlaces son covalentes.

d) Al obtener una amalgama de plata, existe un movimiento de electrones entre el mercurio y la plata, de ahí que se conduzca la corriente eléctrica.

- a) Falso. Los elementos se unen con el fin de ser más estables. Esto lo consiguen completando su última capa. Así, los metales alcalinos cederán un electrón al halógeno pasando a tener ambos configuración electrónica de gas noble.

Sea M: metal alcalino; G y G': gases nobles y X: halógeno



- b) Verdadero. El metal tiene tendencia a perder electrones formando cationes. El halógeno capturará los electrones cedidos por el primero, formándose un par de iones que se atraen por fuerzas eléctricas generando un cristal iónico.
- c) Falso. Existe enlace iónico entre los iones Ag^+ y el ion NO_3^- , y enlace covalente entre el nitrógeno y el oxígeno de este oxoanión.
- d) Falso. Es una disolución de plata en mercurio. No existe movimiento de electrones. Si fuese así, uno se oxidaría y el otro se reduciría.

3.17 Para las siguientes especies químicas: F_2 , $NaCl$, CsF , H_2S , AsH_3 y SiH_4 , explica razonadamente:

- Cuáles tendrán enlaces covalentes puros.
- Cuáles presentan enlaces covalentes polares.
- Cuáles tendrán enlaces iónicos.
- Cuál será el enlace con mayor carácter iónico.

Datos. Electronegatividades de Pauling: F = 4,0; Na = 0,9; Cl = 3,0; Cs = 0,7; H = 2,1; S = 2,5; As = 2,0; Si = 1,8.

- a) Un enlace covalente es puro si se unen dos átomos de no metales iguales. El único que cumple esta condición es la molécula de flúor: F_2 .
- b) Se establecen al unirse átomos de no metales distintos. Son H_2S , AsH_3 y SiH_4 . La distinta electronegatividad entre el hidrógeno y el arsénico o silicio es tan pequeña que se suelen considerar como enlaces covalentes apolares.
- c) El $NaCl$ y CsF , ya que se unen un metal y un no metal, y la diferencia de electronegatividad es tan grande que se forman iones.
- d) El enlace con mayor carácter iónico es aquel que posee átomos con la mayor diferencia de electronegatividades. Será el CsF , pues presenta una diferencia de electronegatividades de $4 - 0,7 = 3,3$, mientras que la diferencia en el $NaCl$ es $3 - 0,9 = 2,1$.

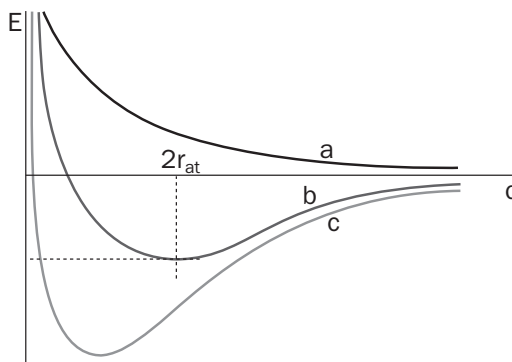
3.18 Razona el tipo de enlace que predomina en las siguientes sustancias:

- Yoduro de cesio**
 - Níquel**
 - Cloruro de calcio**
 - Trióxido de dicloro**
- a) Enlace iónico. El cesio pierde su electrón más externo formándose el catión Cs^+ y el yodo lo captura, dando el ion yoduro I^- . Ambos iones se atraen por fuerzas de carácter eléctrico.
- b) Enlace metálico. Los átomos de níquel se unen a través de un gas de electrones formado por los electrones de valencia del metal que son compartidos por todos los restos positivos (cationes) del metal.
- c) Enlace iónico. El calcio pierde dos electrones formando el ion Ca^{2+} , y el cloro acepta estos electrones, dando lugar al ion cloruro Cl^- .
- d) Enlace covalente. Se unen dos átomos no metálicos de electronegatividades parecidas, compartiendo electrones y cumpliendo la regla del octeto.

3.19 De las sustancias I_2 , CaO , Xe_2 , relaciona cada una con su curva de energía. Justifica tu elección.

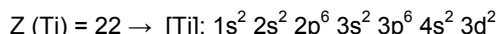
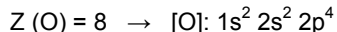
La curva "a" se corresponde con una situación antienlazante. Será la de la especie Xe_2 , ya que el xenón es un gas noble, por lo que no tiene tendencia a formar enlaces. La molécula es más inestable que los átomos por separado.

Las dos curvas que se corresponden con una situación enlazante son de las sustancias I_2 y CaO . La distancia internuclear de la molécula de yodo es igual al doble del radio del átomo de yodo, mientras que en el CaO es la suma del radio del catión más el radio del anión que son valores distintos. Así "b" se corresponde con I_2 y la curva "c" con CaO .

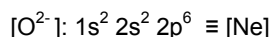


3.20 Calcula la electrovalencia del titanio y del oxígeno al formar la especie iónica en la que los dos iones cumplen la regla del octeto. Busca información sobre esta sustancia en la siguiente dirección de internet: www.e-sm.net/q2bach24

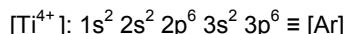
Tomando en cuenta que el número atómico Z es el número de protones y que en un átomo neutro el número de protones es igual al número de electrones, se establece su configuración electrónica:



Para completar el octeto, el oxígeno ganará dos electrones (electrovalencia -2) pasando a tener configuración:



El titanio perderá, dada su baja electronegatividad, los dos electrones del orbital $4s$ y los dos del orbital $3d$, siendo, por tanto, su electrovalencia $+4$.



3.21 En las siguientes sustancias hay un ion que no cumple la regla de Kossel. ¿Sabrías decir cuál es? MgF_2 , PbI_2 , ZrO_2 , $CsCl$

Se trata del ion Pb^{2+} en el PbI_2 .

La configuración electrónica del Pb es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$

El catión Pb^{2+} proviene del átomo de plomo que ha perdido dos electrones del subnivel $6p$, por lo que no posee ocho electrones en su capa de valencia y no cumple la regla de Kossel.

Enlace iónico. Redes iónicas

3.22 En una red iónica.

- a) **Calcula el índice de coordinación para cada ion si la sustancia cristaliza en un sistema cúbico centrado en el cuerpo. Pon un ejemplo de esta sustancia.**
- b) **Calcula el número de iones de cada tipo en la celda unidad siguiente.**

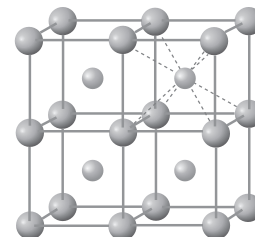
a) El índice de coordinación es el número de iones de igual carga que rodean a otro de carga contraria. Un ejemplo sería el CsCl: el índice de coordinación tanto del anión como del catión es 8.

b) El número de iones en la celda unidad es:

$$N.^{\circ} \text{ cationes} = 1 \text{ ion } \text{Cs}^{+}$$

$N.^{\circ}$ aniones = en una celda existen ocho aniones situados en los vértices del cubo y cada uno pertenece a su vez a ocho celdas distintas, por lo que el número de iones

$$\text{por celda es: } 8 \cdot \frac{1}{8} = 1 \text{ ion } \text{Cl}^{-}$$



3.23 Los átomos A y B tienen las siguientes configuraciones electrónicas: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ y $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ respectivamente.

a) **El compuesto que se formará entre A y B, ¿es iónico o covalente?**

b) **¿Cuál es la fórmula más sencilla del compuesto formado al unirse A y B?**

a) Basándonos en las configuraciones electrónicas, A es un elemento del tercer período ($n = 3$) y del grupo de los alcalinotérreos (ns^2). Se trata, por tanto, del metal magnesio. B pertenece también al tercer período y al grupo de los anfígenos. Es el S (no metal). Al ser elementos con una diferencia de electronegatividades mayores a 2, formarán un enlace de tipo iónico.

b) El metal cederá los dos electrones del orbital $3s$, formando el catión Mg^{2+} y alcanzando configuración de gas noble [Ne]. El azufre ganará esos dos electrones formando el ion S^{2-} , de esta manera también alcanzará la configuración de gas noble [Ar]. La fórmula más sencilla será MgS.

3.24 Justifica la veracidad o falsedad de la siguiente afirmación: "El enlace iónico no es direccional".

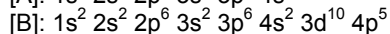
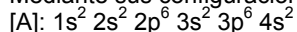
Verdadero. El enlace iónico es una interacción electrostática entre cargas de distinto signo que se propagan por definición en todas las direcciones del espacio, de ahí que no sea direccional.

3.25 Dados los elementos A ($Z = 20$) y B ($Z = 35$), razona las siguientes cuestiones.

a) **¿Qué tipo de enlace se podrá formar entre A y B?**

b) **¿Cuál será la fórmula del compuesto resultante?**

a) Mediante sus configuraciones electrónicas:



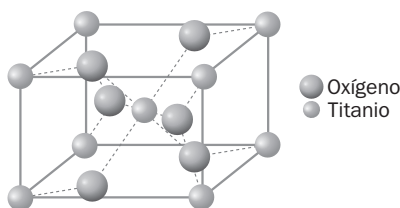
deducimos que A pertenece al cuarto período y al grupo de los metales alcalinotérreos (ns^2); será el calcio. B también pertenece al cuarto período, pero es un halógeno ($ns^2 np^5$); corresponde al bromo.

El calcio (metal alcalinotérreo) se une al bromo (no metal), que posee una diferencia de electronegatividad superior a 2, por lo que el enlace que formarán será iónico.

El calcio cederá los dos electrones situados en el orbital $4s$ formando el ion Ca^{2+} , mientras que el bromo acepta un electrón formando el ion bromuro Br^{-} . De esta manera, ambos iones consiguen configuraciones de gas noble y cumplen la regla del octeto.

b) Dado que las sustancias iónicas son eléctricamente neutras, por cada catión divalente Ca^{2+} deben existir dos aniones monovalentes Br^{-} . Así, la fórmula empírica es la que indica los elementos que forman la sustancia y la mínima proporción es CaBr_2 , que no es una molécula sino una red infinita.

3.26 Calcula el índice de coordinación del catión y el anión que constituyen el rutilo (TiO₂).



Sabiendo que el índice de coordinación del catión es el número de aniones que rodean a un mismo catión y el índice de coordinación del anión es el número de cationes que lo rodean, para el rutilo tenemos:

$$IC (Ti^{4+}) = 6; \quad IC (O^{2-}) = 3$$

ENERGÍA RETICULAR. CICLO DE BORN-HABER

3.27 Determina la entalpía de sublimación del yodo a partir de los datos siguientes:

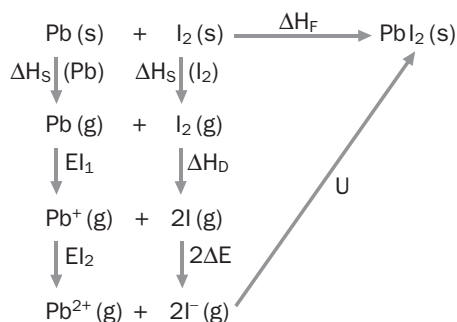
$$\Delta H_d (I_2) = 144 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad \Delta H_s (Pb) = 178 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad \Delta H_f (PbI_2) = -178 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad EI_1 = 715,5 \text{ kJ mol}^{-1}; \\ EI_2 = 1443,5 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad U = -2108 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad AE = -295 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Por el ciclo de Born-Haber:

$$\Delta H_F = \Delta H_S (Pb) + \Delta H_S (I_2) + EI_1 + EI_2 + \Delta H_D + 2 AE + U$$

Sustituyendo los datos y despejando:

$$\Delta H_S (I_2) = 39 \text{ kJ mol}^{-1}$$



3.28 Discute la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones sobre la energía reticular:

- Su valor aumenta con la carga del catión y disminuye con la del anión, ya que esta es negativa.
- Cuanto más negativa es la energía reticular de un compuesto, más favorecida se ve la formación del mismo.
- La energía reticular depende exclusivamente del sistema de cristalización de la sustancia iónica.
- Cuanto mayor sea la energía reticular de un cristal, mayor será su punto de fusión.
- La energía reticular se mide en kJ.
 - Falso. Aumenta con el valor de la carga del anión y del catión.
 - Verdadero. Un compuesto se forma si su entalpía de formación es negativa, y si aplicamos el ciclo de Born-Haber a cualquier cristal iónico se ve que las únicas contribuciones menores que 0 son la afinidad electrónica y la energía reticular. Así, cuanto más negativa sea esta última, más fácil es que la entalpía de formación sea menor que 0.
 - Falso. Además de depender de los radios de los iones que definen la red cristalina, es también función de la carga de los mismos.
 - Verdadero. Cuanto mayor sea en valor absoluto la energía reticular, más estable es el cristal formado y mayores puntos de fusión y ebullición tendrá, ya que se deben romper enlaces iónicos.
 - Falso. La unidad en el S. I. de la energía reticular es J mol⁻¹.

Solucionario

3.29 Calcula la energía reticular del NaCl a partir de los siguientes datos:

$$\Delta H_s(\text{Na}) = 108,7 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta H_f(\text{NaCl}) = -411 \text{ kJ mol}^{-1}; EI = 493,7 \text{ kJ mol}^{-1}; AE = -349,2 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta H_d(\text{Cl}_2) = 242 \text{ kJ mol}^{-1}$$

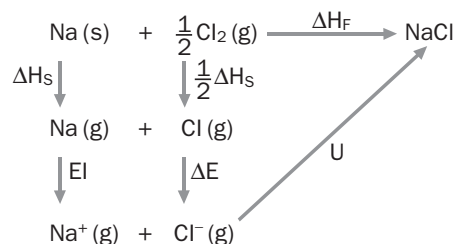
Compara el valor obtenido con el calculado a través de la ecuación de Born-Landé, sabiendo que para el cristal de cloruro de sodio, $A = 1,748$, distancia de equilibrio = $2,81 \text{ \AA}$ y $n = 9$.

Por el ciclo de Born-Haber:

$$\Delta H_f = \Delta H_s + EI + \frac{1}{2} \Delta H_d + AE + U$$

Sustituyendo los datos y despejando U:

$$U = -785,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Calculamos el valor de U a partir de la ecuación de Born-Landé:

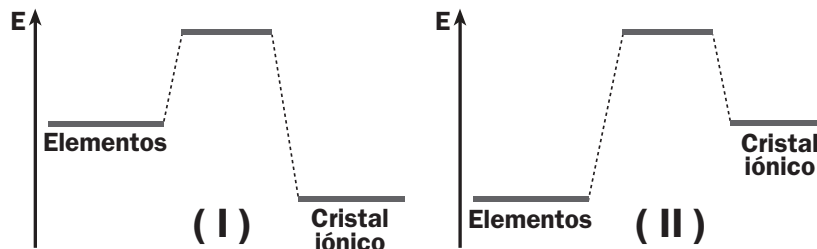
$$U = N_A \cdot K \cdot \frac{q \cdot Q}{d} \cdot A \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Sustituimos los datos:

$$U = 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 9 \cdot 10^9 \cdot \frac{(-1) \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 1 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{2,81 \cdot 10^{-10}} \cdot 1,748 \left(1 - \frac{1}{9}\right)$$

$$U = -767,3 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} = -767,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3.30 De las siguientes gráficas, señala cuál se corresponde con el proceso de formación de un cristal estable.

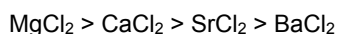


La primera gráfica representa el proceso de formación de un cristal más estable que los elementos de los que proviene, ya que su contenido energético es menor.

PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS IÓNICOS

3.31 Ordena razonadamente, de mayor a menor punto de fusión, los compuestos BaCl_2 , MgCl_2 , SrCl_2 , CaCl_2 . Busca una posible explicación para el punto de fusión del dicloruro de berilio ($405 \text{ }^\circ\text{C}$)

La sustancia que posee una alta energía reticular poseerá también un alto punto de fusión. Sabiendo que la energía reticular aumenta con la carga de los iones y con la disminución de la distancia iónica, tenemos: todas las sales poseen la misma carga del catión (+2) y del anión (-1), por lo que la energía reticular solo será función de la distancia iónica. Al ser en todas el mismo anión (Cl^-), la energía reticular será inversamente proporcional al radio catiónico. Todos son cationes de elementos alcalinotérreos. Al bajar en un mismo grupo, el radio iónico aumenta, por lo que la energía reticular seguirá el orden:



En este mismo sentido aumenta el punto de fusión. El dicloruro de berilio tiene un bajo punto de fusión debido a que no es una sustancia iónica sino covalente. A pesar de unirse un metal (Be) y un no metal (Cl), se forma un enlace covalente.

3.32 Dadas las sustancias, CCl_4 , RbF , $\text{C}_{\text{diamante}}$ y CsCl , justifica razonadamente:

- El estado físico en que se halla cada una de ellas a $25\text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm .**
 - Su conductividad eléctrica.**
 - Su solubilidad en agua.**
- RbF y CsCl son sustancias iónicas, por lo que poseen altos puntos de fusión y se encuentran en estado sólido a $25\text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm . El carbono en forma diamante también será sólido, al ser un sólido covalente que forma redes infinitas. El tetracloruro de carbono es una sustancia molecular. Su estado en las condiciones indicadas es líquido.
 - Solamente conducen la corriente eléctrica el fluoruro de rubidio y el cloruro de cesio fundidos o en disolución acuosa.
 - Las dos sustancias iónicas indicadas son solubles en disolvente polares como el agua.

3.33 Indica cuáles de las propiedades siguientes se corresponden con una sustancia iónica:

- La transmisión de la corriente eléctrica va acompañada de transporte de materia.**
 - No es soluble en disolventes apolares, pero tampoco en agua.**
 - A temperatura ambiente es un sólido duro, pero frágil.**
 - Se dilata con facilidad.**
 - La electrólisis de sus sales disueltas o fundidas permite la obtención de metales.**
- Verdadero, ya que la corriente se transmite por movimiento de los iones.
 - Falso. En general, sí son solubles en agua.
 - Verdadero, ya que presentan alta resistencia a ser rayados (duros) pero escasa a los golpes (frágiles).
 - Falso, ya que supondría debilitar enlaces iónicos.
 - Verdadero. El catión captura electrones obteniéndose el metal.

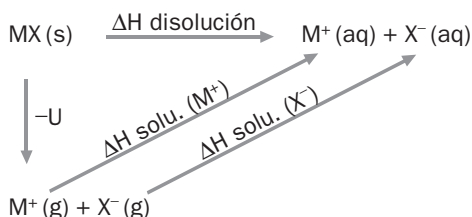
3.34 Dadas las sustancias Br_2 , SiO_2 , Ni , HF y NaBr , justifica:

- Si son o no solubles en agua.**
 - Si conducen la corriente eléctrica a temperatura ambiente.**
 - Si tienen elevados puntos de fusión.**
- Son solubles HF y NaBr , ya que una es una sustancia covalente polar (HF) y el bromuro de sodio es una sustancia iónica. El níquel es un metal, por lo que no se disuelve. El bromo es covalente apolar y el dióxido de silicio es un sólido covalente.
 - Únicamente el níquel conducirá la corriente eléctrica, ya que la sustancia iónica a esa temperatura es sólida y, por tanto, aislante.
 - Tienen puntos de fusión elevados: SiO_2 , Ni y NaBr .

3.35 Uno de los siguientes haluros no es soluble en agua: CaI , LiF , LiI , NaCl , CsF , LiCl , LiBr

¿Sabrías decir cuál es y justificar este comportamiento?

Una sustancia iónica se disuelve si la entalpía de solvatación es mayor que la energía de red (ambas en valor absoluto). Además la energía reticular aumenta con la carga de los iones y con la disminución de la distancia interiónica.



Por la ley de Hess:

$$\Delta H_{\text{disolución}} = -U + \Delta H_{\text{solv}}(M^+) + \Delta H_{\text{solv}}(X^-)$$

Se disuelve si $\Delta H_{\text{disolución}} < 0$

Por tanto, cuanto más negativa sea la entalpía de solvatación, ΔH_{solv} , más soluble será, y cuanto menor sea la energía reticular en valor absoluto, más fácilmente se disolverá.

La energía reticular depende de las cargas de los iones, que en nuestras sustancias son iguales, y de la distancia interiónica. Así, el de menor distancia es el LiF, ya que en él el radio del anión y el radio del catión son los más pequeños. Si solo existe una sustancia insoluble, tendrá que ser esta sal.

3.36 Justifica razonadamente el aumento observado en la dureza de los óxidos de los metales alcalinotérreos al ascender en el grupo:

Compuesto	Dureza
BaO	3,3
SrO	3,5
CaO	4,5
MgO	6,5
BeO	9,0

La dureza es la resistencia a ser rayado y aumenta con la energía reticular. Esta sigue el siguiente orden:

$$U_{\text{BaO}} < U_{\text{SrO}} < U_{\text{CaO}} < U_{\text{MgO}} < U_{\text{BeO}}$$

ya que es en este sentido en el que disminuye la distancia interiónica. A mayor energía reticular, más difícil de rayar, ya que esto supondría la ruptura de enlaces iónicos.

3.37 Basándote en la siguiente tabla, justifica cuáles de las sustancias son sólidos iónicos y, de ellas, cuál crees que será más soluble en agua.

Compuesto	PF (°C)	Conductor	
		Sólido	Líquido
Ag	825	Sí	Sí
MgO	2 852	No	Sí
P ₄	44	No	No
GeO ₂	1 115	No	No
NaCl	800	No	Sí

Son sólidos iónicos el MgO y el NaCl, ya que poseen altos puntos de fusión y solamente conducen la electricidad en estado líquido. De los dos, se espera que sea más soluble el cloruro de sodio, ya que la solubilidad aumenta cuanto menor es la energía reticular:

$$\Delta H_{\text{disolución}} = -U + \Delta H_{\text{solv}}(M^+) + \Delta H_{\text{solv}}(X^-)$$

Se disuelve si:

$$\Delta H_{\text{disolución}} < 0$$

Un valor alto de energía reticular desfavorece la disolución y sabemos que depende de la carga de los iones y de la distancia interiónica.

En el MgO la carga tanto del catión como del anión es el doble que la del NaCl. Además, la distancia interiónica es menor también, por lo que es de esperar que el MgO sea menos soluble que el NaCl.

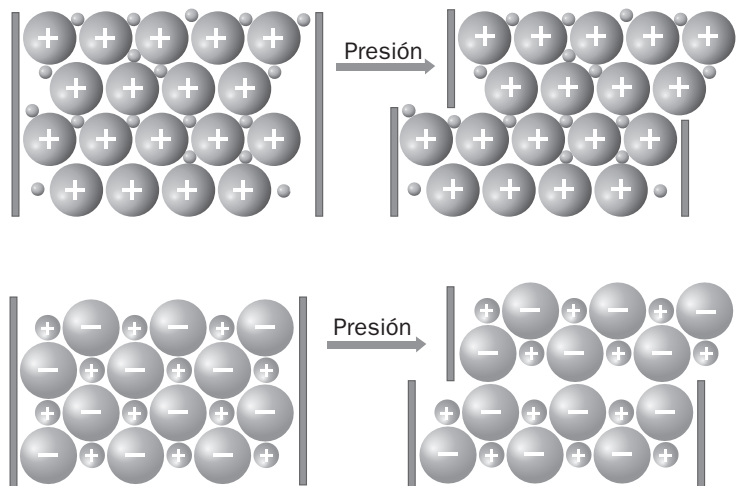
- 3.38 De las sustancias azufre, bromuro de sodio, dicloruro de azufre, oro y dióxido de silicio, elige: las que forman estructuras gigantes; las que conducen la corriente eléctrica solamente en estado líquido y las que poseen altos puntos de fusión y ebullición.

Son las sustancias iónicas las que cumplen todas esas propiedades. De todas, la única que posee enlace iónico es el bromuro de sodio.

LOS METALES Y SUS PROPIEDADES

- 3.39 Indica si las afirmaciones siguientes son correctas:

- El cobre es iónico porque conduce la corriente eléctrica.
 - Los metales son tenaces.
 - Los metales son quebradizos, por eso se parten en láminas.
 - En un cristal iónico y en una red metálica, los electrones no se mueven.
- Falso, es metálico. Pueden conducir la corriente eléctrica los metales y los compuestos iónicos, pero estos solo fundidos o en disolución.
 - Verdadero, porque al hacer presión no se modifica la estructura sustancialmente; no se enfrentan cargas como pasa en los compuestos iónicos.
 - Falso. Los compuestos iónicos son quebradizos, pero los metálicos no.
 - Falso. En la red metálica los electrones se mueven por toda la nube electrónica; en los compuestos iónicos son iones negativos los que están en posiciones estructurales con los positivos.



- 3.40 El cloruro de sodio cristaliza en cubos, al igual que hacen algunos metales. ¿Qué diferencia estructural existe entre la situación de las cargas en un cristal de cloruro sódico y uno de un metal, como el oro, que presente una estructura cúbica?

En el cristal iónico la estructura la construyen los iones positivos y negativos, mientras que en el metálico la estructura se construye con los cationes y los electrones. Son partículas móviles en la red.

3.41 Indica, de las dos afirmaciones siguientes, cuál es la opción correcta, y justifica tu elección:

a) Si una sustancia conduce la corriente eléctrica, será una sustancia metálica.

b) Si una sustancia sólida conduce la corriente eléctrica, será un metal.

a) Es falsa, pues los sólidos iónicos también conducen la electricidad cuando están disueltos o fundidos.

b) Es verdadera, pues especifica que está en estado sólido.

3.42 El aluminio es un metal muy codiciado por su bajo peso (es el componente del papel de aluminio conocido como *papel de plata* con el que envolvemos los bocadillos). ¿Qué propiedad posee el aluminio para que pueda adquirir esta forma?

El aluminio, como todos los metales, es maleable, esto es, se puede moldear en forma de láminas como el rollo de papel.

3.43 Muchos de los trajes típicos de España, como los de la Comunidad Valenciana, se confeccionan con hilos de oro finísimos. ¿Cómo es posible que se obtengan hilos tan finos como para poder coserlos? Explica la propiedad que permite este hecho, ayudándote de un dibujo-esquema de la situación a nivel microscópico.

El oro, como todos los metales, es dúctil, esto es, se puede estirar en forma de hilos. Esto es posible porque cuando ejercemos una presión sobre el sólido se desplazan los iones positivos de la estructura, pero siguen encontrando una situación semejante, sin repulsiones.

3.44 Normalmente, casi todos los metales tienen un brillo metálico característico. Indica:

a) ¿A qué se deben estos destellos de luz?

b) Si no reluce, ¿por qué crees que le pasa esto al metal?

c) Al intentar sacarle brillo o aplicar limpiadores, ¿qué le estamos haciendo al metal?

a) El brillo típico de los metales se debe a que captan y emiten fácilmente las radiaciones electromagnéticas.

b) Tiene una capa en la superficie que le impide absorber y emitir fácilmente las radiaciones; normalmente esa capa es óxido (por ejemplo, el caso del oscurecimiento de la plata) o se debe al engrase que sufren cuando los tocamos.

c) Eliminamos la capa de óxido con productos químicos o la capa de grasa sacando brillo con un trapo.

3.45 Casi todos los metales muestran un color semejante al de la plata, casi blanquecino. Sabiendo que el color y el brillo se deben a la fácil absorción y emisión de energía, indica:

a) ¿Por qué el color se acerca tanto al blanco?

b) Observa un anillo de oro. ¿Qué color presenta cuando incide la luz? ¿Por qué se produce esta diferencia de coloración con la plata?

a) Como absorbe y emite fácilmente la radiación, absorbe y emite todos los colores, por lo que veo una luz casi blanquecina (típica de los metales plateados).

b) El oro no absorbe ni emite la misma luz; al reemitirla se pierde color azul, que es el complementario del amarillo, que sí se emite de nuevo.

3.46 Basándote en si conducen o no la electricidad, ¿qué tres tipos de sustancias conoces? Pon un ejemplo de cada una y menciona una aplicación que se derive de esa propiedad.

Conductores, como, por ejemplo, el hierro, semiconductores como el germanio y aislantes como el helio.

3.47 El sodio recién cortado tiene brillo metálico, pero, al cabo de un tiempo, se vuelve blanquecino:

- ¿A qué crees que se debe este hecho?
- Escribe la ecuación que ocurre.
- ¿Qué tipo de compuesto se ha formado?
- Para que no se estropee, se guarda sobre un líquido. ¿Es agua? ¿Por qué? ¿Qué líquido sería óptimo para conservarlo?
 - Reacciona con el oxígeno del aire para dar óxido de sodio, más oscuro, y forma una capa.
 - $2 \text{Na (s)} + \text{O}_2 \text{(g)} \rightarrow 2 \text{NaO (s)}$
 - Iónico.
 - Tolueno o benceno. Nunca se podría conservar en agua, pues reacciona con ella de forma muy violenta y explosiva.

3.48 ¿Por qué los metales son mejores conductores de la electricidad que los compuestos iónicos?

Los electrones del metal son móviles, mientras que los compuestos iónicos hay que fundirlos o disolverlos para que posean cargas móviles, que serán, en todo caso, más grandes y difíciles de desplazarse que los electrones.

3.49 En la siguiente tabla se recogen algunas propiedades de ciertas sustancias.

Propiedad	A	B
Punto de fusión	Variable	Alto
Conductividad eléctrica de la sustancia pura	Sí	En estado fundido
Solubilidad en CCl_4	No	No
Solubilidad en agua	No	Sí

- Basándote en ellas, clasifica las sustancias según su tipo de enlace.
- Pon un ejemplo de cada tipo de sustancia.
 - La sustancia A es un metal y la B es un sólido iónico.
 - A: Fe; B: NaCl.

3.50 Dentro de la teoría de bandas, existen dos tipos de bandas:

- Indica el nombre de cada una.
- Explica con pocas palabras qué diferencia existe entre ambas bandas.
 - Banda de valencia y banda de conducción.
 - La banda de valencia es la última capa completa. La banda de conducción es una banda semillena con movilidad de electrones en ella o bien una banda vacía que solapa con la de valencia y permite la movilidad de los electrones.

3.51 Entre las siguientes sustancias hay sustancias iónicas, covalentes y metálicas:

nitrógeno gas, fluorita, agua, cobre, sal común, iridio, diamante, cuarzo.

a) **Clasificalas según ese criterio. Puedes ayudarte visitando la página siguiente:**

www.e-sm.netq2bach25

b) **En esta página encontrarás un modelo interactivo de enlace metálico. ¿Qué te llama la atención respecto a los electrones?**

c) **Prueba a deformarlo con el modelo y explica por qué serán tenaces los metales.**

d) **Prueba también el modelo interactivo de enlace iónico y contesta a las preguntas del modelo.**

a) El nitrógeno es una sustancia molecular covalente; la fluorita, un sólido iónico; el agua, una sustancia covalente molecular; el cobre es un metal; el cloruro de sodio (sal común) es un compuesto iónico; el iridio, un metal; el diamante, un sólido covalente que forma redes; y el cuarzo también es un sólido que forma redes covalentes.

b) Los electrones son capaces de desplazarse por toda la red.

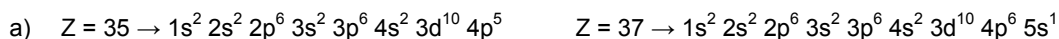
c) Los metales son tenaces por el comportamiento que tienen los electrones; se comportan como un gas o una nube de electrones, de tal manera que un golpe brusco no provoca enfrentamiento de cargas opuestas ni, por tanto, repulsiones. La estructura podrá deformarse sin romperse.

d) Soluciones: 1 electrón/ ceder/ 7 electrones/ tomar/ enlace iónico.

PROBLEMAS DE SÍNTESIS

3.52 Dados los elementos A y B de la tabla periódica, con números atómicos 35 y 37 respectivamente:

- Escribe sus configuraciones electrónicas.
- Indica razonadamente a qué grupo y período pertenecen.
- Indica razonadamente cuál es el elemento de mayor afinidad electrónica.
- Indica razonadamente el tipo de enlace y la fórmula del compuesto formado entre ambos.
- El compuesto formado, ¿conducirá la electricidad? ¿En qué condiciones?
- ¿En qué tipo de disolventes será soluble? Razona tu respuesta.
- ¿Cómo serán sus puntos de fusión y ebullición? Razona tu respuesta.
- ¿Será duro? Razona tu respuesta.
- ¿Qué compuestos formará B consigo mismo?
- ¿Cuál será más conductor, AB o A?



- El elemento A ($Z = 35$), pertenece al grupo 17 (VII A) y al tercer período. Es el bromo.
El elemento B ($Z = 37$), pertenece al grupo 1 (I A) y al período 5. Es el rubidio.
- La afinidad electrónica crece hacia la izquierda en los períodos y hacia arriba en los grupos del sistema periódico, luego el elemento A, el bromo, tendrá una mayor afinidad electrónica.
- El elemento A y el elemento B tendrán electronegatividades muy diferentes; por tanto, darán lugar a un enlace iónico y la fórmula del compuesto formado sería BA.
- Solo conducirá la electricidad disuelto o fundido porque entonces existirá movilidad de cargas.
- Será soluble en disolventes polares como el agua, debido a la existencia de interacciones ion-dipolo.
- Tendrá altos puntos de fusión y ebullición, como corresponde a un compuesto iónico.
- Son duros, es decir, difíciles de rayar, porque supondría la ruptura, mediante presión, de algunos enlaces iónicos.
- Enlace metálico.
- Será más conductor el elemento A, pues es un metal y, por tanto, en estado sólido posee electrones móviles.

4 Enlace covalente

1. En las moléculas de I_2 y de F_2 indica:
 - a) el tipo de interacción que existe entre las moléculas de I_2 y entre las de F_2 .
 - b) ¿por qué el yodo es sólido a temperatura ambiente, y el flúor, gaseoso?
2. El número atómico del carbono es 6. Considera los enlaces del carbono con cada uno de los elementos de su mismo período.
 - a) ¿Qué enlaces serán polares y por qué?
 - b) ¿En cuáles el átomo de C es el extremo más positivo del dipolo?
3. Tenemos un compuesto sólido a temperatura ambiente. En ese estado no conduce la electricidad. Calentamos hasta que se funde y volvemos a probar si conduce resultando negativo dicho intento. ¿Con estos datos podrías indicar qué tipo de enlace presenta dicho sólido?
4. Indica si las afirmaciones siguientes son verdaderas o falsas (razona tu respuesta).
 - a) Las fuerzas de London aumentan al aumentar la masa molecular.
 - b) Las fuerzas de tipo dipolo-dipolo son mayores que las de London.
 - c) Los enlaces de hidrógeno son las fuerzas de Van der Waals más fuertes.
 - d) La naturaleza del enlace de hidrógeno es covalente.
5. Se consideran las sustancias, agua, amoníaco, metano, metanol, cloro molecular, cloruro de litio, monóxido de carbono, ácido selenhídrico, fosfina, hierro, ácido fluorhídrico y dióxido de carbono. Identifica las sustancias que presentan en su estructura uniones de los siguientes tipos, justificando tu respuesta.
 - a) Enlace de hidrógeno.
 - b) Fuerzas de Van der Waals tipo dipolo-dipolo.
 - c) Fuerzas de Van der Waals tipo dipolo inducido-dipolo- inducido (o de London).
6. Todos los hidruros de los anfígenos son gases a temperatura ambiente y el agua, el hidruro menos pesado del grupo, es un líquido. Explica esta contradicción.

7. ¿Por qué el azufre ($Z = 6$) puede presentar covalencias 2, 4 y 6 y, sin embargo, el oxígeno ($Z = 8$) solo presenta covalencia 2, a pesar de pertenecer al mismo grupo?

8. Sabiendo que una molécula es paramagnética cuando posee electrones desapareados y es diamagnética cuando todos los electrones se encuentran apareados, discute el carácter paramagnético o diamagnético de las moléculas F_2 y NO .

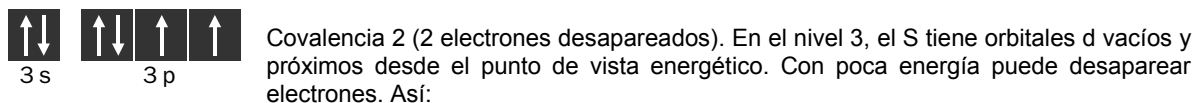
9. Escribe las estructuras resonantes del ion nitrato.

10. Explica los enlaces de la molécula de amoníaco según la teoría del enlace de valencia (TEV) indicando claramente:
 - a) la hibridación del átomo de nitrógeno.
 - b) los electrones que ocupan cada uno de los orbitales híbridos
 - c) su geometría.
 - d) su polaridad.

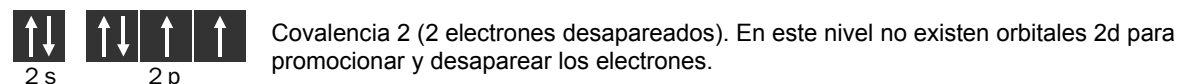
Solucionario

- Para las moléculas de I_2 y F_2 :
 - En ambos casos las moléculas se encuentran unidas por fuerzas intermoleculares débiles de tipo Van de Waals. Dentro de estas, ambas son de dispersión (fuerzas de London), ya que son moléculas apolares.
 - Las fuerzas de London aumentan al hacerlo la masa molecular. Por tanto, como la masa atómica del yodo es mayor que la del flúor, la molécula de yodo pesará mucho más y sus fuerzas intermoleculares serán mayores. Así, los puntos de fusión y de ebullición del yodo será mucho mayores que los del flúor; además, el primero llega a ser un sólido a temperatura ambiente.
- Las respuestas son las siguientes:
 - El período del carbono (C) es el segundo, pues su configuración electrónica es: $1s^2 2s^2 2p^4$.
Los elementos del período son: Li, Be, B, C, N, O, F.
Los enlaces serán: Li-C, Be-C, B-C, C-C, N-C, O-C y F-C.
El único enlace que no es polar es el C-C.
 - La electronegatividad aumenta dentro de un período al aumentar el número atómico (hacia la derecha). En consecuencia, el nitrógeno, el oxígeno y el flúor serán más electronegativos que el carbono. En los enlaces con estos compuestos, el carbono será el extremo positivo del dipolo. Dentro de estos, el enlace más polar será el C-F por la misma razón.
- Si en estado sólido no conduce la electricidad no es un conductor, esto es, no es un enlace metálico. Puede ser un iónico o un covalente. Si fuese iónico en disolución o fundido conduciría la corriente, lo cual no sucede. Por tanto, se trata de un compuesto covalente.
- De las afirmaciones propuestas, se cumple:
 - Verdadero. Se inducen dipolos mayores.
 - Verdadero. Las de London son dipolo inducido-dipolo inducido y son las más débiles.
 - Falso. Aon las fuerzas intermoleculares más fuertes pero no son del tipo Van der Waals.
 - Falso. Son de naturaleza electrostática. Se atraen una parte de una molécula con densidad de carga positiva y otra de otra molécula con densidad de carga negativa.
- Del grupo de sustancias propuestas:
 - Presentan enlaces de hidrógeno H_2O , NH_3 , metanol (CH_3-OH) y HF. En todas, el hidrógeno se encuentra unido a un átomo muy electronegativo y pequeño que, además, posee pares de electrones libres.
 - Presentan fuerzas de Van der Waals tipo dipolo-dipolo H_2Se , PH_4 y CO_2 . Son moléculas polares, a pesar de que en los dos primeros casos el hidrógeno se encuentra unido a un elemento electronegativo, pero no tanto como para formar enlaces de hidrógeno.
 - Presentan fuerzas de Van der Waals, tipo London, CH_4 , Cl_2 y CO . Son moléculas apolares. El LiCl es iónico, y el Fe, metálico; no tienen fuerzas intermoleculares, pues su estructura no es molecular.
- Los hidruros del grupo (H_2O , H_2S , H_2Se y H_2Te) deberían tener unos puntos de ebullición crecientes debido a que en el grupo la masa atómica del elemento al que se une el hidrógeno aumenta y, en consecuencia, también la masa molecular, pues la fuerzas intermoleculares dipolo-dipolo crecen al aumentar esta.
Según esa tendencia, el agua debería tener el punto de ebullición menor del grupo y, sin embargo, tiene el mayor (es líquido a temperatura ambiente). Esto es debido a que en el agua, el hidrógeno se encuentra unido a un elemento muy electronegativo como es el O y entre las moléculas de H_2O se forman enlaces de hidrógeno, que son fuerzas mucho más intensas que las de Van der Waals tipo dipolo-dipolo que unen a las moléculas del resto de los compuestos del grupo.

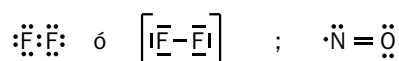
7. La configuración del azufre es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Si representamos los electrones de la capa de valencia:



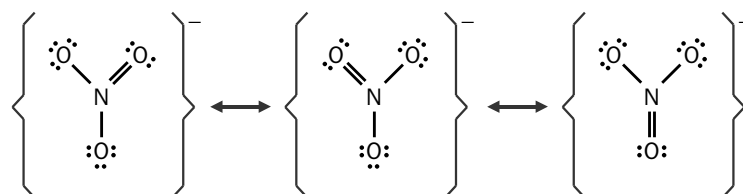
El oxígeno presenta una configuración $1s^2 2s^2 2p^4$. Si representamos los electrones de la capa de valencia:



8. Representando las estructuras de Lewis de cada una, observamos que la primera presenta todos los electrones apareados y que en la segunda existe un electrón desapareado en el nitrógeno. Por tanto, la primera será diamagnética, y la segunda, paramagnética.



9. Las estructuras resonantes son las siguientes:



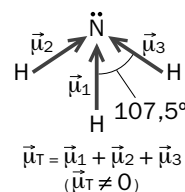
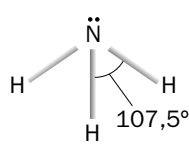
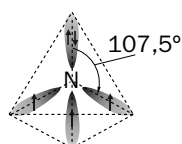
10. En relación a la molécula de amoníaco:

- a) En estado fundamental, el nitrógeno presenta sus tres electrones desapareados en orbitales p. La unión formada por solapamiento de estos orbitales llevaría a ángulos de enlace de 90° , lo cual no sucede.



Un átomo de nitrógeno combina un orbital atómico s y tres orbitales atómicos de tipo p para obtener cuatro orbitales híbridos sp^3 equivalentes en forma y energía, y dirigidos hacia los vértices de un tetraedro (ángulos de enlace $109,5^\circ$).

- b) En cada uno de los orbitales híbridos se aloja un electrón, excepto en uno, que lo hacen dos (par de electrones no enlazantes).
- c) Los tres orbitales con un electrón desapareado se solapan frontalmente con un orbital 1s de cada átomo de hidrógeno que posee otro electrón, formando así un enlace σ . La molécula tendrá forma de pirámide trigonal, con ángulos de enlace algo menores de $109,5^\circ$ pues el par de electrones no enlazantes del nitrógeno ejerce repulsiones sobre el resto y el ángulo se cierra algo.
- d) Los enlaces N–H son polares y, debido a la geometría de la molécula, no se anulan. La molécula es polar.



4

Enlace covalente

EJERCICIOS PROPUESTOS

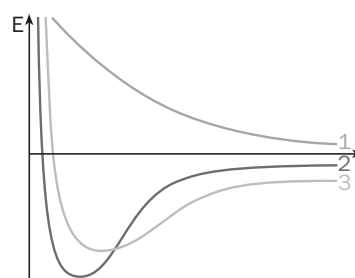
4.1 Discute la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

- a) La covalencia del nitrógeno es 3, por lo que no puede existir una especie tipo NX_4 .
- b) Al acercar dos átomos se producen interacciones que conducen a la formación de una molécula.
- a) Falso. Se puede formar un enlace covalente dativo, en el que el par de electrones libres del nitrógeno, forman enlace con otro átomo que posee orbitales vacíos.
- b) Falso. En algunos casos, se alcanzará un mínimo de energía, lo que lleva a la formación de una molécula, por ejemplo, H_2 . Sin embargo, en otros casos al aproximar los átomos las fuerzas repulsivas son mayores que las atractivas y no se forma la molécula, por ejemplo, He_2 .

4.2 Las gráficas representan la energía del sistema frente a la distancia internuclear. Indica cuál de las curvas se corresponde con la formación de : Ne_2 , Cl_2 y N_2 .

$\text{Ne}_2 \rightarrow$ Se corresponde con una situación antienlazante. Al aproximar los átomos, la energía del sistema aumenta indefinidamente. Es la curva 1.

N_2 y $\text{Cl}_2 \rightarrow$ Al aproximar los átomos se alcanza un mínimo de energía, ya que se forman ambas moléculas. Dado que en el nitrógeno existe un enlace triple, y en el cloro, uno sencillo, la molécula de nitrógeno será más estable que la del halógeno. Así, el N_2 se corresponde con la curva 3, y el Cl_2 , con la 2.



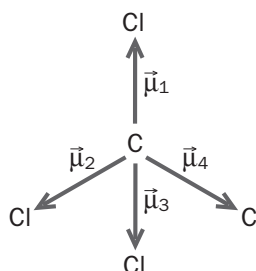
4.3 Discute la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

- a) La energía necesaria para romper un enlace de tipo π es menor que la de uno de tipo σ .
- b) El contenido energético del híbrido de resonancia del benceno es igual al de las estructuras de Kekulé.
- a) Verdadero. Al ser el solapamiento lateral menos efectivo que el frontal, el enlace π es menos energético que el σ .
- b) Falso. El híbrido de resonancia posee menor contenido energético que cualquiera de las formas canónicas.

4.4 Discute la veracidad de la siguiente afirmación: "Una molécula apolar es aquella en la que los momentos dipolares de sus enlaces son nulos". Justifica tu respuesta con un ejemplo.

Falso. Existen moléculas apolares con momentos dipolares de sus enlaces no nulos, pero cuya suma vectorial da 0, por ejemplo, CCl_4

$$\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 + \vec{\mu}_3 + \vec{\mu}_4 = 0$$



4.5 La molécula de tetracloruro de carbono posee geometría tetraédrica. ¿Se trata de una molécula polar? ¿Y la de cloroformo, CHCl_3 ?

La molécula de tetracloruro de carbono, CCl_4 , es apolar, ya que todos sus enlaces poseen el mismo módulo del momento bipolar y, por su geometría, la suma vectorial de todos es nula.

En el cloroformo, CHCl_3 , no todos los enlaces son iguales, por lo que los momentos dipolares no se anulan; por tanto, la molécula es polar.

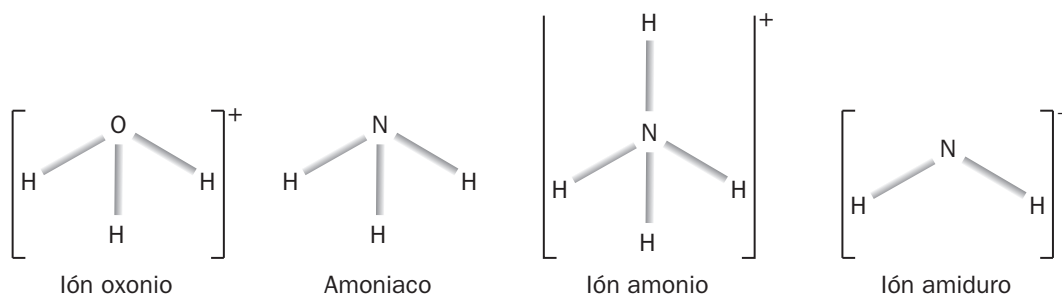
4.6 Predice la geometría molecular de las siguientes especies químicas: H_3O^+ , NH_3 , NH_2^- y NH_4^+ .

Todos los átomos se unen con el fin de ser más estables, lo que significa, salvo excepciones, cumplir la regla del octeto. Teniendo en cuenta que el número de electrones de valencia del hidrógeno es 1; del oxígeno, 6, y del nitrógeno, 5, se sabe que sus covalencias son respectivamente 1, 2 y 3.

Basándonos en la teoría de RPECV:

Las zonas de mayor densidad electrónica se sitúan alrededor del átomo central de manera que se minimicen las repulsiones; en nuestro caso en un tetraedro. La geometría molecular es la disposición espacial de los distintos núcleos atómicos, no tomando en cuenta los electrones libres.

Así, el ion oxonio y el amoníaco, presentan geometría de pirámide triangular, el ion amonio, tetraédrica, y el ion amiduro, angular:

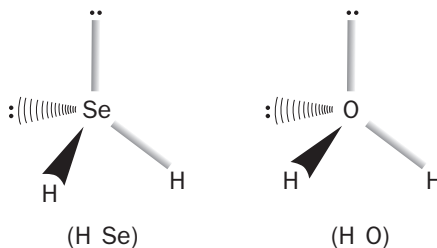


4.7 Las moléculas de seleniuro de hidrógeno y de agua responden a la misma fórmula molecular (H_2X) ¿Significa esto que poseen la misma geometría e iguales ángulos de enlace?

El Se y el O pertenecen al mismo grupo del sistema periódico, por lo que poseerán la misma configuración electrónica externa: $ns^2 np^4$ (covalencia 2).

La geometría que minimiza las repulsiones de las nubes electrónicas es la tetraédrica; existen dos pares de electrones libres, la geometría molecular es la misma en ambos y se corresponde con una estructura plana angular.

Los ángulos de enlace serán distintos, ya que la capa de valencia del Se está más alejada del núcleo que la del O y, además, el selenio es menos electronegativo que este. Por ello, los electrones son atraídos con menor fuerza y ocupan más espacio, lo que cierra más el ángulo HSeH .

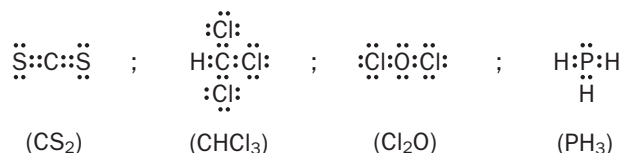


4.8 Dadas las moléculas CS₂, CHCl₃, Cl₂O y PH₃:

- Representa la estructura electrónica de Lewis de cada una de ellas.
- Predice su geometría molecular.
- Señala en cada caso si la molécula tiene o no momento bipolar.
- ¿Qué hibridación presenta el átomo central de las moléculas CHCl₃ y PH₃?

Datos. Z (H) = 1, Z (C) = 6, Z (O) = 8, Z (P) = 15, Z (S) = 16, Z (Cl) = 17.

- Dado que los átomos se unen con el fin de ser electrónicamente estables, lo que consiguen completando su última capa, sabemos que la covalencia del C es 4, del S y O es 2, del Cl es 1 y del N es 3. Así, las estructuras de Lewis son:



Según la teoría de RPECV, el CS₂ (molécula del tipo AX₂) presenta geometría lineal; el CHCl₃ (molécula del tipo AX₄) presenta geometría tetraédrica con distintos ángulos de enlace, ya que existen tres átomos de cloro y uno de hidrógeno; la molécula Cl₂O (molécula del tipo AX₂, con dos pares de electrones libres) presenta geometría angular y el PH₃ (molécula tipo AX₃ con un par de electrones libres) tiene geometría de pirámide trigonal.

- Dada su geometría, la molécula de CS₂ es apolar, mientras que las otras tres son polares.
- En el CHCl₃, el átomo de carbono presenta hibridación sp³, al igual que el átomo de fósforo en la fosfina.

4.9 Sabiendo que el boro es el primer elemento del grupo 13 del sistema periódico, contesta razonadamente si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- La configuración electrónica del boro le permite establecer tres enlaces covalentes.
 - El átomo de boro en el BH₃ tiene un par de electrones de valencia.
- Verdadero. Dada la situación del boro en el sistema periódico, su configuración electrónica es: 1s² 2s² 2p¹. Según esta, su covalencia debería ser 1; sin embargo, es 3. Esto se debe a que uno de los electrones del orbital 2s promociona al 2p; existen así tres electrones desapareados.
 - Falso. El boro forma tres enlaces covalentes, por lo que posee tres electrones de valencia.

4.10 ¿Presenta el átomo de fósforo la misma hibridación en las moléculas PCl₃ y PCl₅? Justifica tu respuesta.

No. La configuración electrónica del átomo de P es: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p³, por lo que su covalencia debería ser 3. Esto es lo que sucede en el PCl₃. En esta molécula la hibridación del fósforo es del tipo sp³.

Sin embargo, en la molécula PCl₅, uno de los electrones del orbital 3s pasa al 3d más próximo en energía; existen así 5 electrones desapareados, de ahí que su covalencia sea 5. Ahora se combinan un orbital s, tres orbitales tipo p y un orbital tipo d, proporcionando una hibridación sp³d.

4.11 Indica, razonándolo, si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- Las fuerzas de Van der Waals se dan exclusivamente entre moléculas polares.
 - El enlace de hidrógeno presente entre las moléculas de metano permite explicar que sea gaseoso a temperatura ambiente.
- Falso. Las fuerzas de Van der Waals de tipo London se establecen entre moléculas apolares.
 - Falso. Para que se produzca puente de hidrógeno, el átomo de hidrógeno debe ir unido a un átomo más electronegativo que él y con pares de electrones libres. En la molécula de metano, el carbono ni posee pares de electrones libres, ni su electronegatividad es muy diferente a la del hidrógeno, por lo que no presenta puentes de hidrógeno.

- 4.12 Sabiendo que las energías de enlace de los halógenos cloro y bromo son, respectivamente, 239 y 190 kJ mol⁻¹, ¿cómo explicas que la temperatura de fusión del bromo sea mayor?**

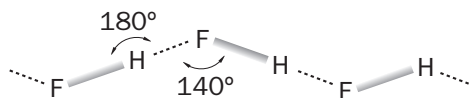
La temperatura de fusión es aquella para la cual una sustancia pasa del estado sólido al líquido. En dicho cambio de estado no se rompen los enlaces covalentes Cl-Cl, ni Br-Br, cuyas energías son 239 y 190 kJ mol⁻¹, sino las fuerzas de tipo London. Dado que estas últimas crecen con la masa molecular, el punto de fusión del bromo es mayor que el del cloro.

- 4.13 Discute la veracidad de la siguiente afirmación: “El punto de ebullición del 1,2-etanodiol es superior al del etanol”.**

La molécula de etanol únicamente puede formar un puente de hidrógeno, mientras que la de 1,2-etanodiol puede formar hasta dos por molécula. Esto explica que la temperatura de ebullición del etanol sea 79 °C, mientras que la del diol es de 196 °C.

- 4.14 Entre las sustancias HF, SiO₂, CH₄, I₂ y NaCl, identifica, de forma razonada:**

- Un gas formado por moléculas tetraédricas.
 - Compuestos solubles en tetracloruro de carbono.
 - Una sustancia que presenta interacciones por puente de hidrógeno.
 - Sustancias sólidas a temperatura ambiente.
- Es el CH₄, molécula del tipo AX₄, cuya geometría según la teoría de RPECV es la tetraédrica. Dado que los cuatro enlaces son iguales, se trata de un tetraedro perfecto.
 - Son solubles en tetracloruro de carbono las moléculas apolares, esto es, CH₄ y I₂.
 - Únicamente el HF puede formar puentes de hidrógeno al poseer un átomo de hidrógeno unido a un elemento muy electronegativo y que además posee pares de electrones libres.



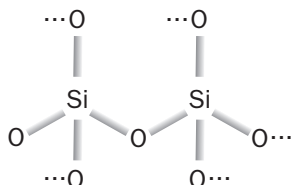
- Son sólidos a temperatura ambiente: SiO₂, I₂ y NaCl

- 4.15 ¿Podrías justificar por qué el dióxido de silicio es sólido mientras que el de carbono es gas?**

Sí. El CO₂ es una sustancia molecular en la que únicamente se pueden dar fuerzas de dispersión. Mientras que el SiO₂ es un sólido covalente.

- 4.16 Discute la veracidad o falsedad de la siguiente afirmación: “El cloro de masa molar 70,8 g mol⁻¹ es gaseoso a temperatura ambiente, mientras que el dióxido de silicio, de menor masa, es sólido. Esto se debe a las fuerzas de Van der Waals existentes entre las moléculas de dióxido de silicio”.**

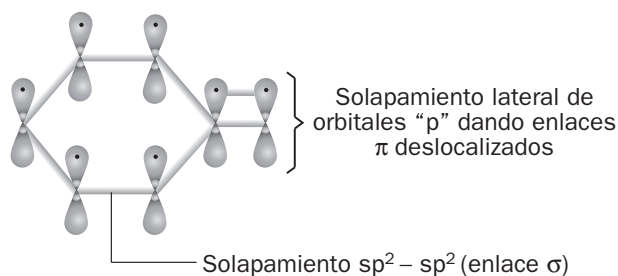
Falso. Se debe a que el SiO₂ es un sólido covalente. El silicio se rodea de cuatro átomos de oxígeno, uniéndose por enlaces covalentes y proporcionando redes infinitas.



- 4.17 Dos de las cuatro formas cristalinas del carbono son: grafito y diamante. ¿Podrías explicar por qué el grafito conduce la corriente eléctrica? Si lo necesitas, puedes buscar información en la dirección: www.e-sm.net/q2bach28**

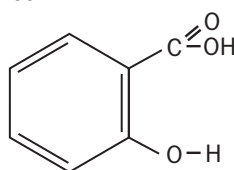
Se debe a que la hibridación del carbono es distinta. En el diamante es de tipo sp^3 y forma una red infinita en la que los cuatro átomos de carbono se unen por enlaces tipo σ .

En el grafito la hibridación del carbono es sp^2 , quedando un orbital p semicupado perpendicular a la estructura. Este, por solapamiento lateral, forma un sistema de enlaces π deslocalizados por toda la estructura. Esta es la razón por la cual es conductor.

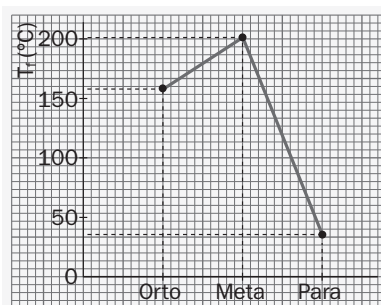


- 4.18 De los tres posibles ácidos hidroxibenzoicos, solo uno presenta propiedades antiinflamatorias, empleándose en la síntesis de la aspirina. Identifícalo.**

Es el ácido o-hidroxibenzoico o ácido salicílico.



- 4.19 Uno de los ácidos del ejercicio anterior posee un punto de fusión muy inferior al de los otros dos. Explica este hecho.**



El ácido salicílico forma puentes de hidrógeno intramoleculares, de ahí que su punto de fusión (159 °C) sea inferior al del isómero meta (201 °C) o para (213 °C). Estos últimos forman puentes intermoleculares, que hay que romper para fundir la sustancia.

- 4.20 Establece la estructura de Lewis del dióxido de carbono. Calcula la carga formal y el número de oxidación de cada átomo.**

Dadas las configuraciones del carbono y del oxígeno sus covalencias son 4 y 2, respectivamente, por lo que el carbono formará un enlace σ y uno π con cada átomo de oxígeno.



Sabiendo que la carga formal (CF) es:

$$CF = n.^{\circ} \text{ de } e^- \text{ de valencia} - (n.^{\circ} \text{ de enlaces} + n.^{\circ} e^- \text{ valencia no compartidos})$$

$$CF (\text{C}): 4 - (4 + 0) = 0$$

$$CF (\text{O}): 6 - (2 + 4) = 0$$

Mientras que el número de oxidación es:

$$N.^{\circ} \text{ oxidación (C): } 4 - (0 + 0) = 4$$

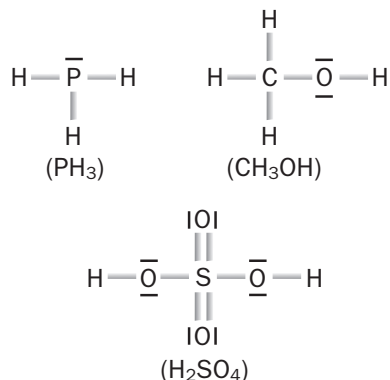
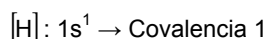
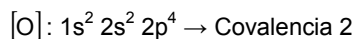
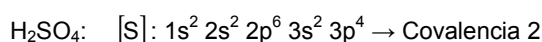
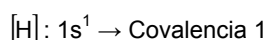
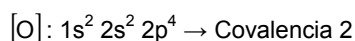
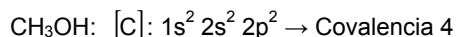
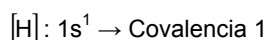
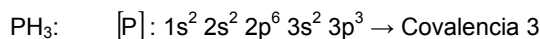
$$N.^{\circ} \text{ oxidación (O): } 6 - (4 + 4) = -2$$

4.21 En las estructuras de Lewis, ¿podría ir un átomo de bromo en el centro de las mismas? ¿Dónde colocarías un átomo de hidrógeno o un halógeno? Razona tus respuestas.

No, ya que la covalencia del bromo es 1 y, por tanto, solamente podrá formar un enlace covalente. Por esta misma razón, el hidrógeno o cualquier otro halógeno se debe colocar en los extremos y nunca en el centro.

4.22 Realiza las estructuras de Lewis de la fosfina, el metanol y el ácido sulfúrico. ¿Existe algún átomo en ellas que no cumpla la regla del octeto?

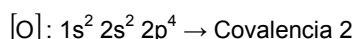
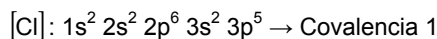
Basándonos en las configuraciones electrónicas:



El azufre viola la regla del octeto al poseer 12 electrones en su capa de valencia; esto se debe a que el tercer nivel de energía posee orbitales d próximos. Esta es la razón por la cual se pueden albergar más de ocho electrones (expansión del octeto).

4.23 Dibuja las estructuras de Lewis de los oxoácidos del cloro. ¿Existe alguna relación entre la carga formal del cloro y la acidez del oxoácido?

El cloro es capaz de formar cuatro oxoácidos, que contienen hidrógeno, cloro y oxígeno.

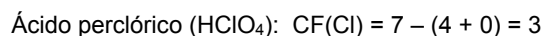
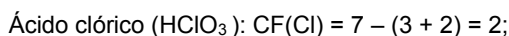
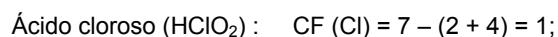
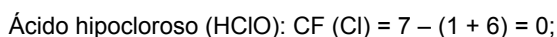


Ácido hipocloroso
(HClO)

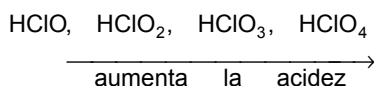
Ácido cloroso
(HClO₂)

Ácido clórico
(HClO₃)

Ácido perclórico
(HClO₄)



Cuanto mayor es la carga formal del cloro, con más fuerza atrae este a los electrones de los átomos de oxígeno unidos a él; lo que debilita el enlace H-O, siendo más fácil romperlo. Al ser el oxígeno más electronegativo, se quedará con el par de enlace, perdiéndose el hidrógeno como H⁺.



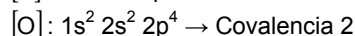
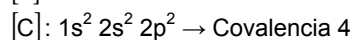
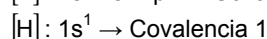
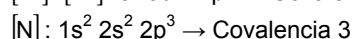
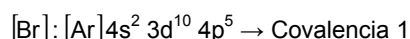
EJERCICIOS Y PROBLEMAS

ENLACES COVALENTES. PARÁMETROS MOLECULARES

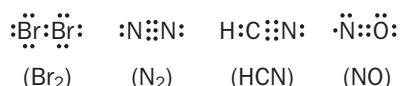
4.24 Tres elementos A, B y C forman, al unirse entre ellos, tres moléculas diatómicas, cuyas energías de enlace son, respectivamente: 139, 942 y 494 kJ mol⁻¹. Sabiendo que una de ellas posee un enlace triple, otra doble y otra sencillo, razona:

- ¿Cuál de ellas no posee enlace múltiple?
 - Si sus longitudes de enlace son 110, 121 y 142 pm, respectivamente, ¿cuál se corresponde con la especie B₂? ¿Cuál con A₂?
- Sabiendo que la fortaleza de los enlaces aumenta con la multiplicidad, hará falta más energía para romper un enlace triple que uno doble y este más que uno sencillo. Así, la molécula A₂, cuya energía de enlace es la menor, corresponde con el enlace sencillo.
 - A mayor multiplicidad, menor longitud de enlace. Así, la A₂, será la que posea mayor longitud de enlace (142 pm) y, dado que la energía de B₂ es la mayor, su enlace será el más corto (110 pm).

4.25 Basándote en las covalencias de los diferentes átomos que forman la molécula, razona cuál de las siguientes presentará un comportamiento paramagnético: bromo, nitrógeno, cianuro de hidrógeno y monóxido de nitrógeno.



Las estructuras de Lewis son:



Únicamente el NO posee un electrón desapareado, por lo que será una sustancia paramagnética.

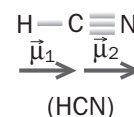
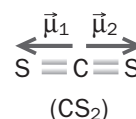
4.26 Dadas las siguientes sustancias:

CS₂ (lineal), HCN (lineal), NH₃ (piramidal) y H₂O (angular)

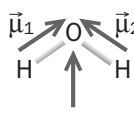
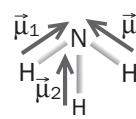
Justifica la polaridad de cada una de ellas.

Basándonos en sus estructuras de Lewis y en que al unirse dos átomos de distinta electronegatividad el enlace es polar:

CS₂ → Presenta dos enlaces covalentes dobles S=C polares pero, dada la simetría de la molécula, esta es apolar: $\vec{\mu}_{\text{total}} = 0$



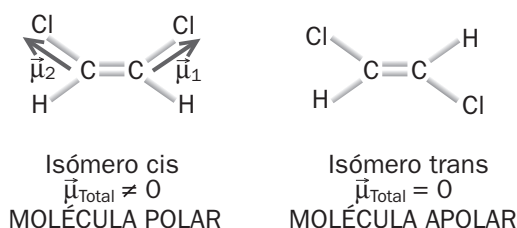
HCN → Los momentos dipolares no se anulan; la molécula es polar: $\vec{\mu}_{\text{total}} \neq 0$



NH₃ → Los momentos dipolares tampoco se anulan; será una molécula polar: $\vec{\mu}_{\text{total}} \neq 0$

H₂O → Molécula polar; no se anulan los momentos dipolares: $\vec{\mu}_{\text{total}} \neq 0$

- 4.27 El dicloroeteno, $\text{ClHC}=\text{CHCl}$, presenta dos isómeros geométricos. ¿Cuál de ellos posee momento dipolar no nulo? Justifica tu respuesta.



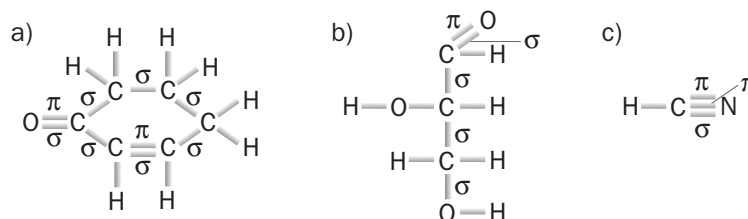
- 4.28 La sustitución de cada uno de los hidrógenos del metano, CH_4 , por flúor, conduce a otras cuatro sustancias. Indica:

- Cuáles son apolares.
- Cuáles presentan enlaces covalente polares.

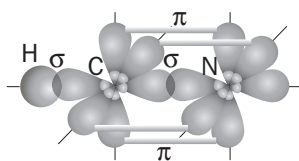
Las sustancias son: CH_4 , CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 , CF_4

- Todas son moléculas tetraédricas y las apolares son CH_4 y CF_4 , ya que las demás presentan enlaces polares cuyos momentos dipolares no se anulan.
- Todas poseen enlaces covalentes polares; aunque la distinta electronegatividad entre el carbono y el hidrógeno es menor que la del carbono y el flúor.

- 4.29 En las siguientes moléculas covalentes, señala los enlaces de tipo σ y los de tipo π . Dibuja la molécula de cianuro de hidrógeno de forma que se aprecien los solapamientos frontales y laterales.

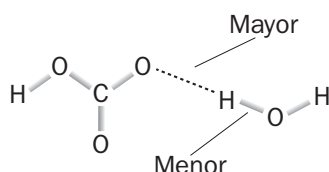


Dibuja la molécula de cianuro de hidrógeno de forma que se aprecien los solapamientos frontales y laterales



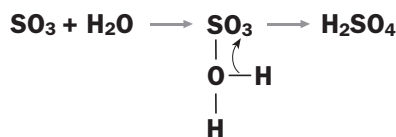
- 4.30 Discute la veracidad de la siguiente afirmación: “Un enlace covalente X-H posee la misma longitud de enlace que un enlace de hidrógeno entre ambas especies, ya que los átomos son iguales en ambos casos, no variando, por tanto, la electronegatividad.”

Falso. Será menor, ya que la fortaleza del enlace covalente es mayor que la del puente de hidrógeno, por lo que los electrones de enlace son atraídos con más fuerza, disminuyendo su longitud.



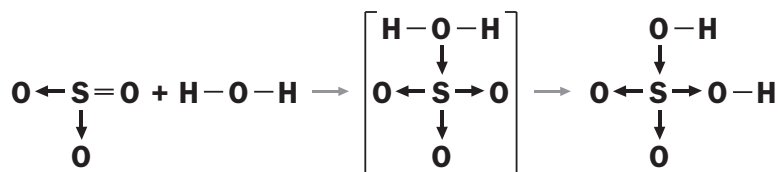
Solucionario

- 4.31 La formación del ácido sulfúrico supone la reacción del agua con trióxido de azufre. El agua ataca al S a la vez que uno de los hidrógenos de la misma migra, en forma de protón, a uno de los átomos de oxígeno contiguos. El proceso es:



Representa este proceso en función de las estructuras de Lewis e indica los tipos de enlace existentes.

Teniendo en cuenta las configuraciones electrónicas:



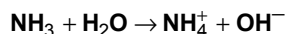
En el SO_3 , existe un enlace doble $\text{S}=\text{O}$ y dos enlaces covalentes dativos $\text{S}-\text{O}$ en los que el par de electrones de enlace es aportado por el azufre.

En el agua hay dos enlaces sencillos $\text{H}-\text{O}$.

En el H_2SO_4 , existen cinco enlaces dativos: uno $\text{O}-\text{H}$ y los demás $\text{S}-\text{O}$. De estos cuatro últimos, solamente en uno de los casos el par de electrones de enlace lo aporta el oxígeno.

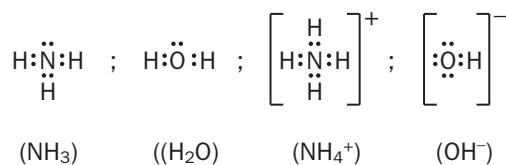
GEOMETRÍA MOLECULAR. HIBRIDACIÓN DE ORBITALES

- 4.32 El amoníaco en disolución acuosa forma el hidróxido de amonio. Este hidróxido actúa como base, cediendo iones hidroxilo al medio:

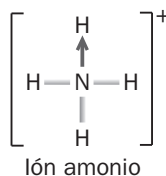


- Dibuja las estructuras de Lewis de todas las especies químicas.
- ¿Qué geometría presentan las moléculas? ¿Y los iones?
- ¿Presenta alguna de la especies un enlace covalente dativo?

a)



- b) La molécula de NH_3 posee una geometría de pirámide trigonal; el H_2O , angular; el NH_4^+ , tetraédrica, y el OH^- , lineal



- c) Sí, el ion amonio. El par de electrones es cedido por el nitrógeno.

4.33 Aplicando la teoría de los pares de electrones de la capa de valencia, determina la geometría de las siguientes moléculas:

a) CF_4 , NF_3 y BF_3

b) Razona, en cada caso, si la molécula será polar o apolar.

a) Según la teoría de RPECV, las nubes electrónicas se sitúan en el espacio de tal modo que se minimicen las repulsiones. Teniendo en cuenta la covalencia de los átomos y la existencia o no de electrones libres:

$\text{CF}_4 \rightarrow$ geometría tetraédrica

$\text{NF}_3 \rightarrow$ geometría piramidal trigonal

$\text{BF}_3 \rightarrow$ geometría plano triangular

b) El CF_4 será apolar, ya que los cuatro enlaces son iguales y la molécula es simétrica. El NF_3 será polar, ya que los tres enlaces poseen momentos dipolares no nulos, cuya suma es distinta de 0. El BF_3 será apolar, ya que, aunque sus enlaces son polares, su geometría es tal que el momento dipolar de la molécula es nulo.

4.34 Dadas las siguientes moléculas: CF_4 , C_2Br_2 y C_2Cl_4 (las tres con enlace carbono-carbono)

justifica la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

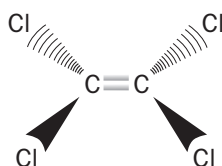
a) En todas las moléculas, los carbonos presentan hibridación sp^3 .

b) El ángulo Cl-C-Cl es próximo a 120° .

c) La molécula C_2Br_2 es lineal.

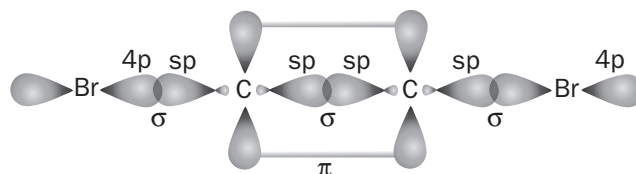
a) Falso. Únicamente en el CF_4 su hibridación será sp^3 . En las otras sustancias, dadas las covalencias de los átomos que se unen, sus hibridaciones serán sp para el C_2Br_2 y sp^2 para el C_2Cl_4 .

b) Verdadero, ya que su geometría es:



donde los ángulos son aproximadamente iguales a 120° . Cada carbono posee una geometría plana triangular.

c) Verdadero. Existe un triple enlace $\text{C}\equiv\text{C}$ (1 σ y 2 π). Para minimizar las repulsiones, el bromo se coloca formando un ángulo de 180° con el triple enlace.



4.35 Entre dos pares electrónicos libres y entre dos pares electrónicos enlazantes existen fuerzas de repulsión. Indica razonadamente cuáles de estas fuerzas son menores.

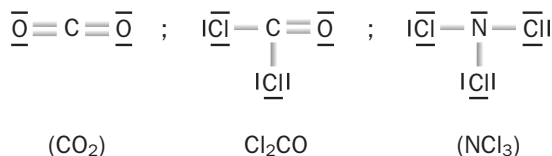
Las existentes entre dos pares electrónicos enlazantes, ya que están más compactados.

Solucionario

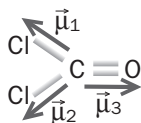
4.36 Dadas las moléculas: CO_2 , Cl_2CO y NCl_3 :

- Representa su estructura de Lewis.
- Predice su geometría molecular.
- Explica si la molécula Cl_2CO tiene momento dipolar.

a) Teniendo en cuenta las configuraciones electrónicas de los distintos átomos:



b) Basándonos en la teoría de RPECV: el CO_2 es lineal; el Cl_2CO , plano triangular, y el NCl_3 , pirámide trigonal.

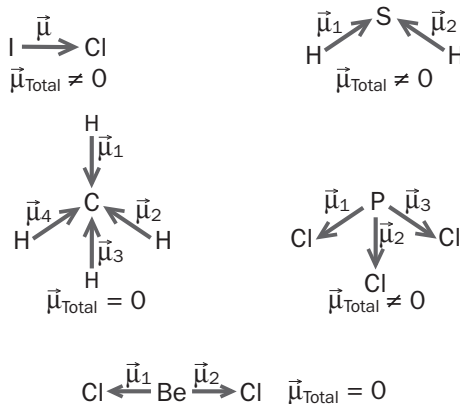


c) Todos los enlaces son polares y la molécula lo será también, ya que con su geometría los momentos dipolares no se anulan:

$$\vec{\mu}_{\text{TOTAL}} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 + \vec{\mu}_3 \neq 0$$

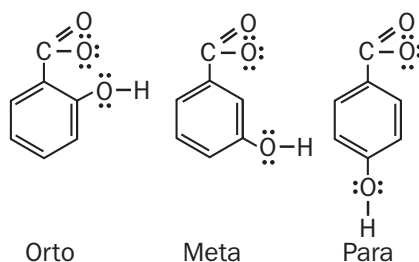
4.37 Predice si serán polares o no las siguientes moléculas: ICI , H_2S , CH_4 , PCl_3 y BeCl_2 . Justifica tu respuesta.

Todos los enlaces son polares al ser distintos los átomos que se unen, por lo que poseen distinta electronegatividad. Como la polaridad de una molécula depende también de su geometría:

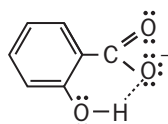


- ICI : molécula lineal y polar, ya que el cloro es más electronegativo.
- H_2S : molécula angular y polar, ya que el S es más electronegativo.
- CH_4 : molécula tetraédrica con enlaces ligeramente polares, pero dada su geometría es apolar.
- PCl_3 : molécula piramidal trigonal con enlaces polarizados hacia el cloro, que es más electronegativo y sus momentos dipolares no se anulan, por lo que la molécula es polar.
- BeCl_2 : molécula lineal con enlaces polares, pues el cloro es más electronegativo, pero dada su geometría los momentos se anulan y el momento total resultante es 0, por lo que la molécula es apolar.

4.38 Explica por qué el hidrógeno del grupo carboxilo del ácido o-hidroxibenzoico es más fácilmente cedible y, por tanto, más ácido que sus análogos para y meta. Para ello, emplea las siguientes estructuras.



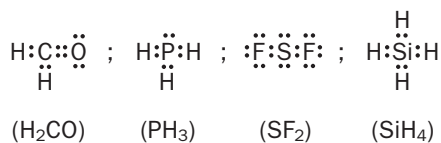
Es más fácilmente cedible el hidrógeno del grupo carboxilo que posee el OH en orto, ya que así esta forma resonante se estabiliza por puentes de hidrógeno intramoleculares.



4.39 Dadas las moléculas: H_2CO , PH_3 , SF_2 y SiH_4 :

- Representa su estructura de Lewis.
- Predice su geometría molecular.
- Explica si estas moléculas tienen momento dipolar. Justifica la respuesta.

a) Dadas las covalencias de los átomos: C: covalencia 4; H: covalencia 1; O: covalencia 2; P: covalencia 3; S: covalencia 2; y Si: covalencia 4, las estructuras de Lewis son:



b) Basándonos en la teoría de RPECV:

$\text{H}_2\text{CO} \rightarrow$ geometría plana triangular

$\text{PH}_3 \rightarrow$ geometría piramidal trigonal

$\text{SF}_2 \rightarrow$ geometría angular

$\text{SiH}_4 \rightarrow$ geometría tetraédrica

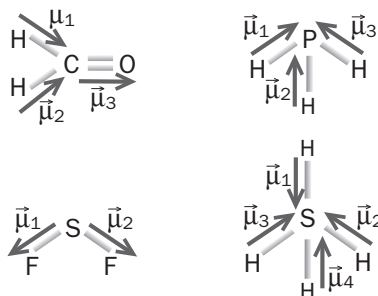
c) Una molécula será polar si sus enlaces lo son (al menos uno de ellos) y la geometría es la adecuada.

H_2CO : molécula polar; los momentos dipolares no se anulan.

PH_3 : molécula polar; el momento total resultante es distinto de 0.

SF_2 : molécula polar; el momento total resultante es distinto de 0.

SiH_4 molécula apolar; los momentos dipolares se anulan.



Solucionario

4.40 Discute la veracidad de la siguiente afirmación: “La resonancia supone el movimiento de núcleos atómicos”

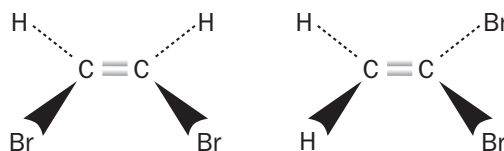
Falso. Es únicamente una deslocalización de nubes electrónicas.

4.56 Basándote en la geometría del cis 1,2-dibromoetano y del 1,1- dibromoetano:

a) Señala la hibridación de cada carbono.

b) ¿Cuál de las dos sustancias será más insoluble en disolventes apolares? ¿Por qué?

a) En ambos casos el carbono posee una hibridación tipo sp^2 , de ahí su geometría.



b) Será más insoluble en disolventes apolares la que sea más polar que es el isómero cis 1,2-dibromoetano, ya que los momentos de los enlaces C-Br no se anulan, mientras que en el 1,1-dibromoetano sí.

4.42 Razona si la siguiente afirmación es verdadera o falsa: “Un elemento A capaz de formar sustancias covalentes de tipo AX_3 presenta una covalencia 3, por lo que el ángulo de enlace es de 120° ”.

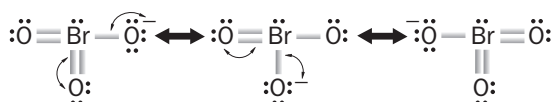
Falso, ya que los ángulos se ven afectados por la presencia de sustituyentes distintos. Si uno es más voluminoso que los demás, cerrará los otros ángulos. Esto pasa igual si existen pares de electrones libres.

4.43 Dibuja la estructura de Lewis del ion bromato. Si los enlaces Br-O poseen longitudes entre las de un enlace sencillo y uno doble, propón las estructuras resonantes que lo explican.

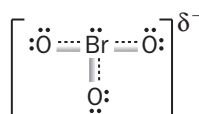
Hallamos la covalencia de los átomos de bromo y oxígeno del ion bromato: BrO_3^-

$[Br]:[Ar]4s^2 3d^{10} 4p^5 \rightarrow$ covalencia 1

$[O]:[He]2s^2 2p^4 \rightarrow$ covalencia 2



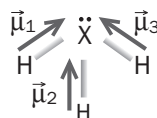
El híbrido de resonancia será:



4.44 Razona la veracidad de la siguiente afirmación: “La molécula de arsina es más polar que la de amoníaco”.

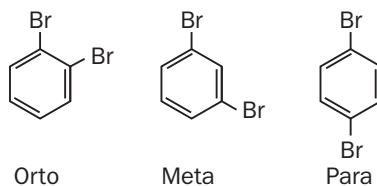
Falso. Ambas moléculas poseen la misma geometría (pirámide trigonal) pero, al ser el nitrógeno más electronegativo que el arsénico, el momento dipolar de la molécula de amoníaco es mayor que el de la de arsina.

$$\vec{\mu}_T = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 + \vec{\mu}_3$$



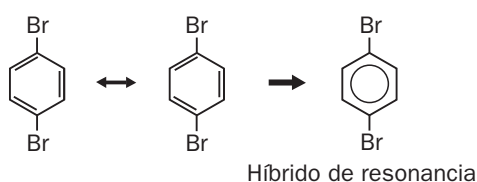
4.50 De las tres posibles sustancias moleculares de nombre dibromobenceno, solamente una posee momento dipolar. ¿Sabrías decir cuál? Dibuja el híbrido de resonancia e indica la hibridación de los átomos de carbono. (Ten en cuenta que la molécula de benceno es plana.)

Existen tres dibromobenceno:



Aunque la polaridad del enlace C-Br es la misma en todos, únicamente el isómero para no será polar, debido a que la molécula presenta simetría. En las otras dos, los momentos dipolares de los enlaces no se anulan.

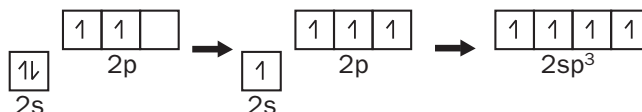
Considerando solo formas resonantes de Kekulé, todos los enlaces C-C tienen una longitud entre un enlace sencillo y uno doble; la hibridación del carbono es del tipo sp^2 .



FUERZAS INTERMOLECULARES. ENLACE DE HIDRÓGENO

4.51 Con respecto a la molécula CCl_4 , indica razonadamente:

- Qué tipo de hibridación presenta el átomo de carbono
 - Cómo será la polaridad de los enlaces y de la molécula
 - Si será soluble o no en agua
 - De qué tipo y cómo será la fortaleza de los enlaces que forman entre sí distintas moléculas de este compuesto
- a) La covalencia del carbono es 4, lo que indica una promoción de un electrón del orbital 2s al orbital vacío 2p y, además, los cuatro enlaces C-Cl son iguales, lo que implica hibridación sp^3 :



- Los enlaces C-Cl son polares, ya que la electronegatividad del cloro es mayor que la del carbono; pero, dada la geometría de la molécula, esta es apolar (la suma de los momentos de enlace es 0).
- No será soluble en agua, ya que la molécula es apolar.
- Al ser la molécula apolar, las fuerzas intermoleculares serán de tipo London.

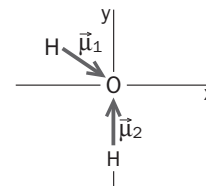
4.52 Indica razonadamente:

- La geometría de la molécula de agua.
- La polaridad en la molécula de agua.
- Las propiedades especiales del agua.

- La molécula de agua tiene geometría angular con ángulos de enlace de $106,7^\circ$.
- La molécula de agua es polar debido a que los enlaces O-H poseen un momento dipolar no nulo y a que su geometría angular permite obtener un momento dipolar total distinto de 0:

$\vec{\mu}_T = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2$ El ángulo de enlace es $106,7^\circ$, por tanto:

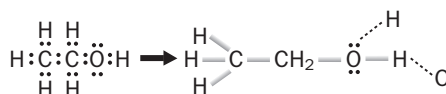
$$\begin{aligned} \mu_{1x} &= \mu_1 \cos \alpha \\ \mu_{1y} &= \mu_1 \sin \alpha \end{aligned} \quad \vec{\mu}_T = (\mu_1 \cos \alpha) \vec{i} + (\mu_2 \sin \alpha) \vec{j} \neq 0$$



- Las moléculas de agua son capaces de unirse entre sí a través de puentes de hidrógeno, lo que le lleva a tener altos puntos de fusión y ebullición en comparación con otras sustancias gaseosas de mayor masa como, por ejemplo, el H_2S .

4.53 El etanol posee un punto de ebullición de $78^\circ C$, mientras que el del dimetiléter es de $-25^\circ C$. Si ambos poseen la misma masa molar, ya que responden a la misma fórmula molecular, C_2H_6O , ¿a qué se debe esa diferencia?

Se debe a que el etanol (CH_3CH_2OH), es capaz de formar puentes de hidrógeno que habrán de romperse al cambiar del estado líquido al gaseoso. El dimetiléter (CH_3OCH_3) no es capaz de formarlos, ya que los enlaces C-H no están lo suficientemente polarizados.



4.54 Dadas las moléculas $BeCl_2$, Cl_2CO , NH_3 , y CH_4 , razona si alguna de ellas puede formar enlaces de hidrógeno.

Para formar enlaces de hidrógeno debe existir un átomo de hidrógeno unido a un elemento mucho más electronegativo que él y además pares de electrones libres. Las dos primeras moléculas ($BeCl_2$ y Cl_2CO) no formarán puentes de hidrógeno, puesto que no poseen hidrógeno; la cuarta (CH_4) tampoco porque no existe ningún elemento con pares de electrones libres. Solamente el NH_3 podrá formar puentes de hidrógeno.

4.55 La solubilidad del etanol en el agua es tan elevada que forma un azeótropo (una mezcla de dos o más componentes que poseen un solo punto de ebullición y se comporta como si fuese una sustancia pura). ¿A qué debe el etanol su elevada solubilidad en agua?

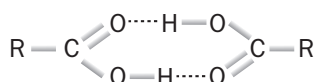
A que es capaz de formar puentes de hidrógeno entre el disolvente (el agua) y el soluto (el etanol).

4.56 Al estudiar el agua aparecen dos valores diferentes para las distancias oxígeno-hidrógeno. ¿Significa eso que existen dos enlaces covalentes diferentes entre ambos núcleos? Razona tu respuesta.

No. Se trata de un enlace covalente sencillo polar y de un puente de hidrógeno, y la distancia de este último es mayor, ya que las fuerzas intermoleculares son más débiles.

4.57 Indica qué tipo de enlace o fuerza intermolecular se establece entre:

- Moléculas de dióxido de carbono.
 - Molécula de BCl_3 con ion cloruro.
 - Formación del ion triyoduro a partir de I_2 e I^- .
 - Dímero obtenido con dos moléculas de ácido acético.
- Las moléculas de CO_2 son apolares, por lo que entre ellas existen fuerzas intermoleculares de Van der Waals de tipo London.
 - Existe un enlace covalente dativo, en el que el ion cloruro aporta el par de electrones del enlace, y el boro del BCl_3 , el orbital vacío.
 - Se establecen fuerzas intermoleculares de Van der Waals de tipo ion-dipolo inducido.
 - Puentes de hidrógeno entre el hidrógeno del OH y el oxígeno que está unido por el doble enlace al carbono:



4.58 Las masas molares del dióxido de carbono y del titanio son casi iguales. ¿Podrías explicar por qué el segundo es sólido a temperatura ambiente mientras que el primero es gas?

El titanio forma redes infinitas en el espacio, mientras que el dióxido de carbono es una sustancia molecular.

4.59 ¿Podrías explicar la variación en los puntos de ebullición de los haluros de hidrógeno?

HF: 19,51 °C; HCl: -85,05 °C; HBr: -66,73 °C; HI: -35,36 °C.

El valor anormalmente alto del HF se debe a la formación de puentes de hidrógeno. El resto (HCl, HBr y HI) no son capaces de formar dichos puentes uniéndose las distintas moléculas por fuerzas de Van der Waals de tipo dipolo-dipolo. Además, aumentan los puentes de ebullición con la masa de la sustancia.

4.60 ¿A qué debe el grafito su poder lubricante? Si deseas saber más: www.e-sm.net/q2bach30

A que el enlace entre capas es muy débil.

4.61 Indica el enlace o fuerza intermolecular que se vence en cada uno de los procesos siguientes:

- Sublimar azufre.
 - Rayar cuarzo.
 - Obtener los elementos que forman un sólido covalente.
 - Disolver nitrógeno en agua.
 - Evaporar etanol.
- Fuerzas de Van der Waals de tipo London.
 - Enlaces covalentes.
 - Enlaces covalentes.
 - Fuerzas de Van der Waals de tipo dipolo-dipolo.
 - Enlace de hidrógeno.

SUSTANCIAS MOLECULARES. SÓLIDOS COVALENTES

4.57 Responde razonadamente a las siguientes cuestiones sobre el butano:

- Formúlalo e indica si es soluble en agua.**
 - ¿Qué tipo de enlace existe en la molécula? ¿Qué tipo de interacciones intermoleculares se dan?**
 - ¿Cuál es su estado de agregación a temperatura ambiente?**
- CH₃-CH₂-CH₂-CH₃. Dadas las electronegatividades del carbono y del hidrógeno y la geometría de la molécula, se trata de una molécula apolar, por lo que no será soluble en agua.
 - Todos los enlaces son covalentes sencillos entre orbitales sp³ (C-C) o entre el orbital sp³ del carbono y el 1s del hidrógeno (C-H). El tipo de interacción intermolecular son fuerzas de dispersión.
 - Dado que las fuerzas de dispersión son poco intensas, se trata de una sustancia gaseosa.

4.58 Se tiene una sustancia formada por elementos no metálicos con las siguientes características: es sólida a temperatura ambiente, posee un punto de fusión muy elevado y una alta resistencia a ser rayada. Con estos datos, ¿podrías decir sin lugar a dudas si se trata de una sustancia molecular o de un sólido covalente?

Se trata de un sólido covalente, ya que al rayarlo se rompen enlaces covalentes, por lo que su resistencia es elevada. Si fuera una sustancia molecular, se romperían fuerzas intermoleculares, por lo que sería blanda.

4.59 La arsina y el amoníaco son sustancias moleculares. ¿Se disolverán en agua? Razona la respuesta.

Sí, ya que ambas son sustancias polares al presentar enlaces con momento dipolar no nulo.

4.60 El benceno (C₆H₆), ¿es un sólido covalente o una sustancia molecular? ¿Qué tipo de interacciones existirán entre sus estructuras?

Se trata de una sustancia molecular. Además, es apolar dada su geometría y la electronegatividad del carbono y del hidrógeno, por lo que entre sus estructuras existen fuerzas de Van der Waals de tipo London.

4.61 Considerando las sustancias Br₂, SiO₂, Fe, HF y NaBr, justifica en función de sus enlaces:

- Si son o no solubles en agua.**
 - Si conducen la corriente eléctrica a temperatura ambiente.**
- El Br₂ no es soluble, al ser una sustancia molecular con enlace covalente apolar. El SiO₂ es un sólido covalente, por lo que es insoluble en agua, ya que para disolverse se deberían romper enlaces covalentes muy fuertes. El hierro tampoco es soluble, al tratarse de una sustancia metálica. El HF sí es soluble, al ser una sustancia molecular polar. La disolución del fluoruro de hidrógeno proporciona ácido fluorhídrico. El NaBr es también soluble, al ser una sustancia iónica.
 - Solamente el hierro conducirá la corriente, ya que es metal. Las sustancias covalentes no conducen y las iónicas únicamente si están fundidas (la temperatura ambiente es menor que la temperatura de fusión).

4.62 En la siguiente tabla se recogen algunas propiedades de ciertas sustancias. Basándote en ellas, clasifícalas según su tipo de enlace.

Propiedad	A	B	C
Punto de fusión	Bajo	Alto	Alto
Conductividad eléctrica de la sustancia pura	No	En estado fundido	No
Solubilidad en CCl ₄	Sí	No	No
Solubilidad en agua	No	Sí	No

Pon un ejemplo de cada tipo de sustancia.

A y C son sustancias covalentes: A es una sustancia molecular, y C, un sólido covalente.

B es una sustancia iónica.

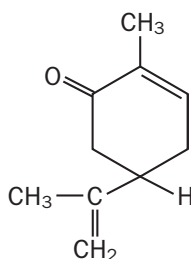
Ejemplos: A: CH₄;

B: NaCl;

C: C (diamante).

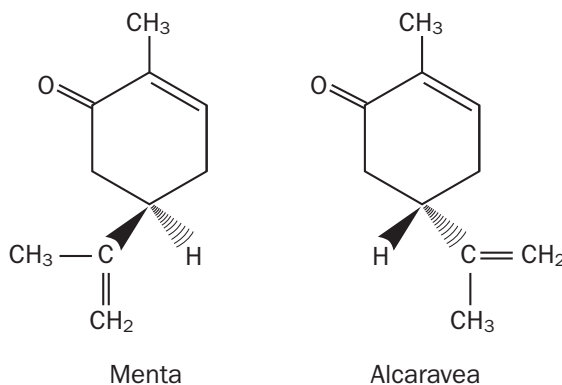
ESTRUCTURA QUÍMICA Y PROCESOS BIOLÓGICOS E INDUSTRIALES

4.63 Un bote A contiene una sustancia que huele a alcaravea (aroma parecido al anís), mientras que otro bote B desprende un aroma mentolado. Ambas sustancias responden a la misma fórmula molecular: C₁₀H₁₄O, cuya estructura en el plano es:

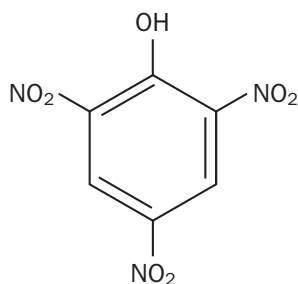


¿Podrías explicar el porqué de esta diferencia?

Esa molécula posee un carbono asimétrico, por lo que existen dos enantiómeros, que se diferencian por su olor.



- 4.64 El ácido pícrico es una sustancia que se emplea en pomadas para quemaduras de contacto. Si su estructura es la indicada en la figura, ¿podrías decir si posee isomería óptica? Razona tu respuesta.



Si calma el dolor de las quemaduras, ¿sería conveniente emplearlo para quemaduras de ácido sulfúrico? ¿Por qué?

No presenta isomería óptica, porque no existe ningún carbono asimétrico.

No valdría para las quemaduras de ácido porque es una sustancia ácida, por lo que provocaría una quemadura aún mayor.

PROBLEMA DE SÍNTESIS

4.65 Un compuesto orgánico, cuyo punto de ebullición es de 65 °C, tiene la siguiente composición centesimal: 37,5% de carbono, 50% de oxígeno y 12,5% de hidrógeno.

- Establece su fórmula molecular sabiendo que, a una presión de 1 atm y a una temperatura de 70°C, su densidad es de 1,14 g L⁻¹.
- ¿Qué hibridación presenta el átomo central?
- Según la teoría RPECV, ¿cuál es la geometría de la molécula?
- ¿Qué podrías decir de los ángulos de enlace?
- ¿Será capaz dicha sustancia de producir enlaces de hidrógeno intermoleculares? ¿Y enlaces intramoleculares? Puedes aprender más sobre esta sustancia en: www.e-sm.net/q2bach31

a) A 70 °C la sustancia está en estado gaseoso, puesto que su punto de ebullición son 65 °C. Podemos calcular su masa a partir de la ecuación de Clapeyron:

$pV = nRT$. Sabiendo que $n = \frac{m}{M}$ y $d = \frac{m}{V}$, podemos expresar la ecuación como:

$$pM = d RT$$

$$1 \text{ (atm)} \cdot M = 1,14 \text{ (g L}^{-1}\text{)} \cdot 0,082 \text{ (atm L mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)} \cdot 343 \text{ (K)}$$

$$M = 32 \text{ g mol}^{-1}$$

Con los porcentajes y dividiendo entre las masas atómicas, podemos hallar el número de átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno:

$$\text{Carbono: } \frac{37,5}{12} = 3,125 \xrightarrow{\text{Se divide entre el menor}} \frac{3,125}{3,125} = 1 \text{ átomo C}$$

$$\text{Hidrógeno: } \frac{12,5}{1} = 12,5; \xrightarrow{\text{Se divide entre el menor}} \frac{12,5}{3,125} = 4 \text{ átomos H}$$

$$\text{Oxígeno: } \frac{50}{16} = 3,125; \xrightarrow{\text{Se divide entre el menor}} \frac{3,125}{3,125} = 1 \text{ átomo O}$$

La fórmula empírica es CH₄O y la molecular (CH₄O)_x.

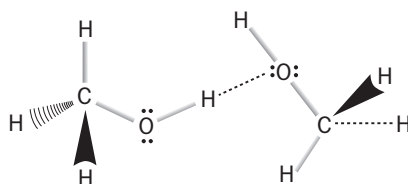
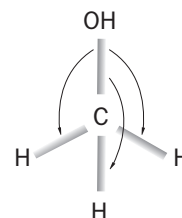
Haciendo uso del resultado de masa molecular hallado anteriormente: $M = x \cdot (M_C + 4 M_H + M_O)$;

$$32 = x \cdot (12 + 4 + 16) \rightarrow x = 1.$$

La fórmula molecular coincide con la empírica CH₄O.

- El átomo central es el de carbono, cuya hibridación es sp³.
- Es aquella que minimiza las repulsiones entre las nubes electrónicas y que se corresponde con un tetraedro deformado al no ser los cuatro sustituyentes iguales.
- El grupo OH es más voluminoso que el H, por lo que se cerrarán algo los ángulos HCH.
- Intermoleculares si, ya que existe un átomo de hidrógeno unido a un elemento más electronegativo que él, con pares de electrones libres.

Intramoleculares no:



5 Los cálculos en Química

- Indica razonadamente si las afirmaciones siguientes son verdaderas o falsas.
 - Un mol de cobre ocupa 22,4 L a 0 °C y 1 atm de presión.
 - Si 1 mol de O₂ (g) en unas determinadas condiciones de presión y temperatura ocupa 2 L, 1 mol de O₃ (g) medido en las mismas condiciones ocupa 3 L.
 - La presión total de un recipiente es igual a la suma de las presiones parciales que ejerce cada sustancia gaseosa presente sobre este.
 - No es lo mismo tener 3 O₂ (g) que tener 2 O₃ (g).
- ¿Cuántas moléculas de agua existen en una botella de 250 mL?
- Se prepara una disolución disolviendo 180 g de hidróxido de sodio en 400 g de agua. La densidad resultante es de 1,340 g cm⁻³. Expresa la concentración en :
 - % en peso.
 - molaridad.
 - molalidad.
 - normalidad.
 - fracción molar de soluto y de disolvente.
- Se diluyen 200 mL de una disolución acuosa al 35% de cloruro de hidrógeno y densidad 1,180 g mL⁻¹, hasta un volumen de 1 L. Calcula la molaridad y normalidad de la disolución resultante.
- Calcula la densidad del butano (C₄H₁₀) a una temperatura de 10 °C y una presión de 700 mmHg.

6. Si volúmenes iguales de dos gases, en las mismas condiciones de presión y temperatura, contienen la misma cantidad de partículas, ¿tendrán también la misma densidad? Demuestra tu respuesta calculando la densidad del oxígeno y del hidrógeno a 0 °C y 1 atm.

7. Se disuelven 30 g de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) en agua suficiente como para conseguir 500 cm³ de disolución a una temperatura de 25 °C. En una placa Petri tenemos unas células de cebolla a 25 °C. ¿Qué presión osmótica ejercería esta disolución sobre las membranas de las células si las bañásemos con ella?

Nota: La presión que ejerce una disolución sobre una membrana semipermeable se denomina “presión osmótica” (π) y su expresión viene dada por la ecuación de Van't Hoof, que es muy parecida a la de los gases perfectos:

$$\pi V = n R T \text{ (si el soluto no es ionizable).}$$

8. Cuando se adiciona etilenglicol ($CH_2OH)_2$ al agua contenida en un radiador de un coche la temperatura de congelación de la disolución disminuye. Calcula:

- el volumen de etilenglicol que debe añadirse por cada litro de agua, para que la disolución congele a -10 °C.
- la temperatura a la que empieza a hervir la disolución del radiador.
- el descenso que se produce en la presión de vapor de la disolución a la temperatura de ebullición del disolvente.

Datos. Constante crioscópica: 1,86; constante ebulloscópica: 0,52; densidad del etilenglicol: 1,11 g cm⁻³.

Nota. El descenso del punto de fusión (ΔT_f) de un disolvente por adición de un soluto se llama “descenso crioscópico” y depende de la molalidad (m) según la ecuación: $\Delta T_f = K_c m$ (donde K_c es la constante crioscópica molal). De igual forma, el aumento del punto de ebullición (ΔT_e) se llama “aumento ebulloscópico” y viene dado por la ecuación $\Delta T_e = K_e m$ (donde K_e es la constante ebulloscópica molal).

Según la Ley de Raoult, el descenso en la presión de vapor del disolvente (Δp) es proporcional a la fracción molar de soluto según la ecuación $\Delta p = X_s p_o$.

Solucionario

1. Las afirmaciones son:

- falsa, no es una sustancia gaseosa en esas condiciones (este valor de volumen molar solo es válido para los gases en esas condiciones).
- falsa, en las mismas condiciones de presión y temperatura, 1 mol de cualquier gas ocupa el mismo volumen.
- verdadera, conforme a la ley de Dalton.
- verdadera. Aunque en total existen 6 átomos de oxígeno, en el primer caso se presentan en forma de 3 moléculas de oxígeno molecular, con 2 átomos de oxígeno cada una. En el segundo caso, tenemos 2 moléculas de ozono que presentan 3 átomos de oxígeno unidos en cada una.

2. Como la densidad del agua es 1 g cm^{-3} :

$$250 \text{ (mL)} \cdot \frac{1 \text{ (g)}}{1 \text{ (mL)}} \cdot \frac{1 \text{ (mol)}}{18 \text{ (g)}} \cdot \frac{6,02 \cdot 10^{23} \text{ (moléculas)}}{1 \text{ (mol)}} = 8,4 \cdot 10^{24} \text{ moléculas H}_2\text{O}$$

3. La expresión de la concentración es:

$$\text{a) } \% \text{ masa} = \frac{\text{g NaOH}}{\text{g disolución}} \cdot 100 = \frac{180}{580} \cdot 100 = 31\%$$

b) Calculamos el volumen de la disolución y los moles de sosa:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{580 \text{ (g)}}{1,34 \text{ (g cm}^{-3}\text{)}} = 423,8 \text{ cm}^3$$

$$n(\text{NaOH}) = \frac{180 \text{ (g)}}{40 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}} = 4,5 \text{ mol NaOH}$$

$$c = \frac{n(\text{NaOH})}{V(\text{disolución})} = \frac{4,5 \text{ (mol)}}{0,433 \text{ (L)}} = 10,4 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{c) } m = \frac{n(\text{NaOH})}{\text{kg disolvente}} = \frac{4,5 \text{ (mol)}}{0,4 \text{ (kg)}} = 11,25 \text{ mol kg}^{-1}$$

d) Se puede calcular por equivalentes o con la relación entre c y N : $N = c \cdot v$ (en nuestro caso $v = 1$). Por tanto,

$$N = c = 10,4 \text{ eq L}^{-1}$$

e) La fracción molar de cada sustancia es $\chi_i = \frac{n_i}{n_T}$. Así:

$$n(\text{NaOH}) = 4,5 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{400 \text{ (g)}}{18 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}} = 22,2 \text{ mol} \quad n_T = 26,7 \text{ mol}$$

$$\chi(\text{NaOH}) = \frac{4,5 \text{ (mol)}}{26,7 \text{ (mol)}} = 0,17 \quad \chi(\text{H}_2\text{O}) = \frac{22,2 \text{ (mol)}}{26,7 \text{ (mol)}} = 0,83$$

4. Para determinar la molaridad y normalidad de la disolución resultante, calculamos los moles de ácido:

$$200 \text{ (mL)} \cdot \frac{1,18 \text{ (g)}}{1 \text{ (mL)}} \cdot \frac{35 \text{ (g HCl)}}{100 \text{ (g disolución)}} \cdot \frac{1 \text{ (mol HCl)}}{36,5 \text{ (g HCl)}} = 2,26 \text{ mol HCl}$$

$$c = \frac{2,26 \text{ (mol)}}{1 \text{ (L)}} = 2,26 \text{ mol L}^{-1}$$

5. La masa molar del butano es $M = (4 \cdot 12) + 10 = 58 \text{ g mol}^{-1}$. Aplicamos la ecuación de los gases perfectos:

$$pV = \frac{m}{M} RT; M = \frac{m RT}{V p} = \rho \frac{RT}{p} \Rightarrow \rho = \frac{Mp}{RT} = \frac{58 \text{ (g mol}^{-1}\text{)} \left(\frac{700}{760} \right) \text{ (atm)}}{0,082 \text{ (atm L K}^{-1}\text{ mol}^{-1}\text{)} 283 \text{ (K)}} = 2,3 \text{ g L}^{-1}$$

6. No tendrán la misma densidad, ya que esta depende de la masa de las partículas, así como del volumen que estas ocupen. Como 1 mol de cualquier gas a 0 °C y 1 atm ocupa 22,4 L:

$$\rho(\text{O}_2) = \frac{m}{V} = \frac{32(\text{g})}{22,4(\text{L})} = 1,43 \text{ gL}^{-1} \quad \rho(\text{H}_2) = \frac{m}{V} = \frac{2(\text{g})}{22,4(\text{L})} = 0,09 \text{ gL}^{-1}$$

7. Aplicamos la ecuación de Van't Hoof para solutos no ionizables $\pi V = nRT$, donde n son los moles de soluto:

$$\pi V = \frac{m}{M} RT \Rightarrow \pi = \frac{mRT}{MV} = \frac{30(\text{g}) \cdot 0,082(\text{atm L mol}^{-1} \text{K}^{-1}) \cdot 298(\text{k})}{342(\text{g mol}^{-1}) \cdot 0,5(\text{L})} = 4,3 \text{ atm}$$

8. Al añadir etilenglicol:

- a) El descenso crioscópico que se produce (10 °C) es proporcional a la molalidad (m) según la ecuación:

$$\Delta T_f = K_c m$$

$$\Delta T_f = K_c m; 10 = 1,86 m; m = 5,38 = \frac{n((\text{CH}_2\text{OH})_2)}{\text{kg}(\text{disolvente})} = \frac{n}{1(\text{kg})} \Rightarrow n((\text{CH}_2\text{OH})_2) = 5,38 \text{ mol}$$

$$g((\text{CH}_2\text{OH})_2) = 5,38(\text{mol}) \cdot 62(\text{g mol}^{-1}) = 333,6 \text{ g}$$

$$V((\text{CH}_2\text{OH})_2) = \frac{\text{masa}}{\rho} = \frac{333,6(\text{g})}{1,11(\text{g cm}^{-3})} = 300,5 \text{ cm}^3$$

- b) El aumento ebulloscópico es proporcional a la molalidad según la ecuación: $\Delta T_e = K_e m$.

$$\text{Como } m = 5,38 \text{ mol kg}^{-1}: \Delta T_e = K_e m; \Delta T_e = 0,82 \cdot 5,38 = 2,8 \text{ }^\circ\text{C}.$$

$$\text{La nueva temperatura de ebullición es: } T = T_0 + \Delta T_e = 102,8 \text{ }^\circ\text{C}.$$

- c) Según la Ley de Raoult, el descenso en la presión de vapor de una disolución es proporcional a la fracción molar de soluto y viene dado por la ecuación: $\Delta p = X_s p_0$.

Suponemos que la presión es de 1 atm, pues en ese caso la temperatura de ebullición del agua es de 100 °C. Así:

$$\chi((\text{CH}_2\text{OH})_2) = \frac{n((\text{CH}_2\text{OH})_2)}{((\text{CH}_2\text{OH})_2) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{5,38}{5,38 + \frac{1000}{18}} = 8,8 \cdot 10^{-2}$$

El descenso en la presión de vapor del agua será:

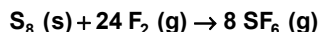
$$\Delta p = \chi p_0 = 8,8 \cdot 10^{-2} \cdot 1(\text{atm}) = 8,8 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$$

5

Los cálculos en Química

EJERCICIOS PROPUESTOS

- 5.1 A diferencia de los demás fluoruros de azufre, el SF_6 es inerte e inocuo. De hecho, a veces se administra para examinar los pulmones con rayos X y apreciar más detalles. El SF_6 se prepara a partir de sus elementos:

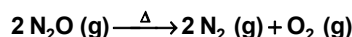


¿Cuántos moles de F_2 deben reaccionar para que se formen 3 moles de SF_6 ?

Los coeficientes de una ecuación química ajustada indican el número relativo de moles de reactivos y productos que participan en la reacción química correspondiente. Por tanto,

$$3 (\text{mol SF}_6) \cdot \frac{24 (\text{mol F}_2)}{8 (\text{mol SF}_6)} = 9 \text{ mol F}_2$$

- 5.2 El N_2O , conocido como “gas de la risa”, cuando se calienta, se descompone según la reacción:

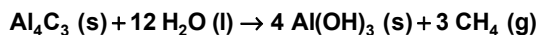


¿Cuántas moléculas de N_2O deben romperse para que se formen $1,0 \cdot 10^{24}$ moléculas de O_2 ? ¿Cuántos moles de N_2 se forman a partir de 1 mol de N_2O ?

Los coeficientes de una ecuación química ajustada indican el número relativo de moléculas (y de moles) de reactivos y productos que participan en la reacción química correspondiente. Por tanto,

$$1,0 \cdot 10^{24} (\text{moléculas O}_2) \cdot \frac{2 (\text{moléculas N}_2\text{O})}{1 (\text{molécula O}_2)} = 2,0 \cdot 10^{24} \text{ moléculas N}_2\text{O}; 1 (\text{mol N}_2\text{O}) \cdot \frac{2 (\text{mol N}_2)}{2 (\text{mol N}_2\text{O})} = 1 (\text{mol N}_2)$$

- 5.3 Los carburos iónicos que contienen el ion C^{4-} , tales como el Al_4C_3 , se llaman meturos, ya que dan metano (CH_4) por hidrólisis:



Calcula cuántos gramos de Al_4C_3 y de agua deben reaccionar para que se formen 128,0 g de metano.

Aquí nos ofrecen datos sobre la masa de un producto (A) y nos piden información sobre la masa de un reactivo (B). La cantidad de reactivo solicitada se calcula siguiendo el esquema:

$$\text{gramos A} \xrightarrow{\text{masa molar A}} \text{moles A} \xrightarrow{\text{coeficientes ecuación}} \text{moles B} \xrightarrow{\text{masa molar B}} \text{gramos B}$$

Teniendo en cuenta los coeficientes estequiométricos de la ecuación ajustada y las masas molares correspondientes, los gramos de Al_4C_3 que deben reaccionar para que se formen 128,0 g de metano son:

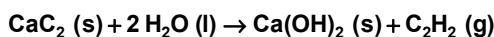
$$128,0 (\text{g CH}_4) \cdot \frac{1 (\text{mol CH}_4)}{16,05 (\text{g CH}_4)} \cdot \frac{1 (\text{mol Al}_4\text{C}_3)}{3 (\text{mol CH}_4)} \cdot \frac{143,95 (\text{g Al}_4\text{C}_3)}{1 (\text{mol Al}_4\text{C}_3)} = 382,7 \text{ g Al}_4\text{C}_3$$

El resultado debe expresarse con cuatro cifras significativas, ya que así es como se da el dato sobre la masa de CH_4 .

Análogamente, los gramos de agua que deben reaccionar para que se formen 128,0 g de metano son:

$$128,0 (\text{g CH}_4) \cdot \frac{1 (\text{mol CH}_4)}{16,05 (\text{g CH}_4)} \cdot \frac{12 (\text{mol H}_2\text{O})}{3 (\text{mol CH}_4)} \cdot \frac{18,02 (\text{g H}_2\text{O})}{1 (\text{mol H}_2\text{O})} = 574,8 \text{ g H}_2\text{O}$$

- 5.4 Los carburos iónicos que contienen el ion C_2^{2-} , tales como el CaC_2 , se llaman acetiluros, pues dan acetileno (C_2H_2) por hidrólisis:



Calcula el volumen de C_2H_2 , medido a 0 °C y 1,00 atm, que puede obtenerse a partir de 10,0 g de CaC_2 .

Hay que calcular el volumen de un producto (B) a partir de una masa dada de un reactivo (A):

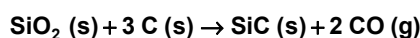
$$\text{gramos A} \xrightarrow{\text{masa molar A}} \text{moles A} \xrightarrow{\text{coeficientes ecuación}} \text{moles B} \xrightarrow{\text{volumen molar}} \text{volumen B}$$

De acuerdo con la ecuación de los gases ideales, el volumen molar, en las condiciones dadas, es:

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{1 (\text{mol}) \cdot 0,08205 (\text{atm L K}^{-1} \text{mol}^{-1}) \cdot 273 (\text{K})}{1,00 (\text{atm})} = 22,4 \text{ L}$$

$$10,0 (\text{g } CaC_2) \cdot \frac{1 (\text{mol } CaC_2)}{64,10 (\text{g } CaC_2)} \cdot \frac{1 (\text{mol } C_2H_2)}{1 (\text{mol } CaC_2)} \cdot \frac{22,4 (\text{L } C_2H_2)}{1 (\text{mol } C_2H_2)} = 3,49 \text{ L } C_2H_2$$

- 5.5 El carburo de silicio, SiC , es una de las sustancias más duras conocidas y se emplea como abrasivo. Se prepara mezclando arena (SiO_2) y coque (C) en un horno eléctrico:



Si mezclamos 10,0 g de SiO_2 con otros 10,0 g de C, ¿qué masa de SiC se habrá formado cuando se haya completado la reacción?

Se nos dan datos sobre la masa de dos reactivos, por lo que se trata de un problema de reactivo limitante. Para calcular los gramos de producto (B) formados a partir de los gramos de reactivo (A), seguimos el esquema:

$$\text{gramos A} \xrightarrow{\text{masa molar A}} \text{moles A} \xrightarrow{\text{coeficientes ecuación}} \text{moles B} \xrightarrow{\text{masa molar B}} \text{gramos B}$$

Suponiendo que el SiO_2 es el reactivo limitante y dado que hay una relación 1:1 entre los moles de SiC formados y los moles de SiO_2 consumidos, resulta:

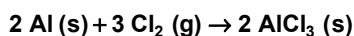
$$10,0 (\text{g } SiO_2) \cdot \frac{1 (\text{mol } SiO_2)}{60,09 (\text{g } SiO_2)} \cdot \frac{1 (\text{mol } SiC)}{1 (\text{mol } SiO_2)} \cdot \frac{40,10 (\text{g } SiC)}{1 (\text{mol } SiC)} = 6,67 \text{ g } SiC$$

Si el reactivo limitante fuera el carbono, tendríamos:

$$10,0 (\text{g C}) \cdot \frac{1 (\text{mol C})}{12,01 (\text{g C})} \cdot \frac{1 (\text{mol } SiC)}{1 (\text{mol } SiO_2)} \cdot \frac{40,10 (\text{g } SiC)}{1 (\text{mol } SiC)} = 11,1 \text{ g } SiC$$

El valor más pequeño es 6,67 g de SiC . Cuando se ha formado esta masa de SiC , el SiO_2 se ha consumido por completo y la reacción se detiene; se habrán formado 6,67 g de SiC . El reactivo limitante es, pues, el SiO_2 , ya que es el reactivo que se consume totalmente. Por tanto, el carbono está en exceso.

- 5.6 El cloruro de aluminio, $AlCl_3$, es un reactivo muy utilizado en la industria. Se obtiene tratando limaduras de aluminio con cloro, Cl_2 , según la ecuación ajustada:



Si se parte de 2,70 g de aluminio y 4,05 g de cloro, ¿cuál es el reactivo limitante? ¿Cuántos gramos de $AlCl_3$ pueden obtenerse?

Para calcular los gramos de producto (B) formados a partir de los gramos de reactivo (A), seguimos el esquema:

$$\text{gramos A} \xrightarrow{\text{masa molar A}} \text{moles A} \xrightarrow{\text{coeficientes ecuación}} \text{moles B} \xrightarrow{\text{masa molar B}} \text{gramos B}$$

Suponiendo que el aluminio es el reactivo limitante y dado que hay una relación 2:2 entre los moles de $AlCl_3$ formados y los moles de aluminio consumidos, resulta:

$$2,70 (\text{g Al}) \cdot \frac{1 (\text{mol Al})}{26,98 (\text{g Al})} \cdot \frac{2 (\text{mol } AlCl_3)}{2 (\text{mol Al})} \cdot \frac{133,33 (\text{g } AlCl_3)}{1 (\text{mol } AlCl_3)} = 13,3 \text{ g } AlCl_3$$

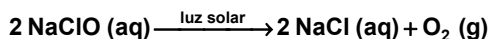
Si el reactivo limitante fuera el cloro, tendríamos:

$$4,05 (\text{g } Cl_2) \cdot \frac{1 (\text{mol } Cl_2)}{70,90 (\text{g } Cl_2)} \cdot \frac{2 (\text{mol } AlCl_3)}{3 (\text{mol } Cl_2)} \cdot \frac{133,33 (\text{g } AlCl_3)}{1 (\text{mol } AlCl_3)} = 5,08 \text{ g } AlCl_3$$

El valor más pequeño es 5,08 g de $AlCl_3$. Cuando se ha formado esta masa de $AlCl_3$, el Cl_2 se ha consumido por completo y la reacción se detiene; se habrán formado 5,08 g de $AlCl_3$. El reactivo limitante es, pues, el $AlCl_3$, ya que es el reactivo que se consume totalmente. Por tanto, el aluminio está en exceso.

Solucionario

- 5.7 La lejía, NaClO (aq), se guarda en recipientes opacos, ya que se descompone con la luz según la ecuación:



¿Qué volumen de O₂, a 1 atm y 22 °C, se forma con 250 mL de una disolución 0,67 mol L⁻¹ de NaClO?

Se trata de calcular el volumen de un producto gaseoso B (O₂) que se forma a partir de un volumen dado de la disolución de un reactivo A (NaClO acuoso). En este tipo de problemas se sigue el esquema:

volumen disoluc. A $\xrightarrow{\text{concentración molar A}}$ moles A $\xrightarrow{\text{coeficientes ecuación}}$ moles B $\xrightarrow{\text{volumen molar B}}$ volumen B

De acuerdo con la ecuación de los gases ideales, el volumen molar, en las condiciones dadas, es:

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{1 \text{ (mol)} \cdot 0,08205 \text{ (atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \cdot 295 \text{ (K)}}{1,00 \text{ (atm)}} = 24,2 \text{ L}$$

$$0,250 \text{ (L)} \cdot \frac{0,67 \text{ (mol NaClO)}}{1 \text{ (L)}} \cdot \frac{1 \text{ (mol O}_2\text{)}}{2 \text{ (mol NaClO)}} \cdot \frac{24,2 \text{ (L O}_2\text{)}}{1 \text{ (mol O}_2\text{)}} = 2,0 \text{ L O}_2$$

- 5.8 Dada la ecuación ajustada: Na₂CO₃ (s) + 2 HCl (aq) → 2 NaCl (aq) + CO₂ (g) + H₂O (l), calcula cuántos gramos de Na₂CO₃ se requieren para reaccionar completamente con 25,0 mL de una disolución 0,750 mol L⁻¹ de ácido clorhídrico.

Calculamos la masa de un reactivo B (Na₂CO₃) que reacciona con un volumen dado de la disolución A (HCl):

volumen disolución A $\xrightarrow{\text{concentración molar A}}$ moles A $\xrightarrow{\text{coeficientes ecuación}}$ moles B $\xrightarrow{\text{masa molar B}}$ gramos B

$$0,0250 \text{ (L)} \cdot \frac{0,75 \text{ (mol HCl)}}{1 \text{ (L)}} \cdot \frac{1 \text{ (mol Na}_2\text{CO}_3\text{)}}{2 \text{ (mol HCl)}} \cdot \frac{105,99 \text{ (g Na}_2\text{CO}_3\text{)}}{1 \text{ (mol Na}_2\text{CO}_3\text{)}} = 0,994 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$$

- 5.9 El ClO₂ es un gas amarillo utilizado para blanquear el papel. Una forma peligrosa de prepararlo (si no se produce antes una explosión) es hacer reaccionar clorato de potasio con ácido sulfúrico:



¿Qué masa de ClO₂ se obtiene con 25,6 g de KClO₃ y un exceso de H₂SO₄ si el rendimiento es del 77,3%?

Calculamos la masa de ClO₂ (producto B) que se obtendría a partir de una masa dada de KClO₃ (reactivo A):

gramos A $\xrightarrow{\text{masa molar A}}$ moles A $\xrightarrow{\text{coeficientes ecuación}}$ moles B $\xrightarrow{\text{masa molar B}}$ gramos B

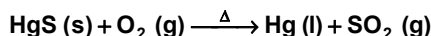
$$25,6 \text{ (g KClO}_3\text{)} \cdot \frac{1 \text{ (mol KClO}_3\text{)}}{122,55 \text{ (g KClO}_3\text{)}} \cdot \frac{4 \text{ (mol ClO}_2\text{)}}{4 \text{ (mol KClO}_3\text{)}} \cdot \frac{67,45 \text{ (g ClO}_2\text{)}}{1 \text{ (mol ClO}_2\text{)}} = 14,1 \text{ g ClO}_2$$

El rendimiento teórico es 14,1 g de ClO₂. Así, al aplicar los valores en la expresión del rendimiento real:

$$\text{rendimiento real} = \frac{(\text{rendimiento teórico}) \cdot (\text{rendimiento porcentual})}{100} = \frac{14,1 \text{ (g)} \cdot 77,3}{100} = 10,9 \text{ g}$$

- 5.10 El mercurio posee la metalurgia más sencilla imaginable, ya que todos sus compuestos naturales producen mercurio metálico cuando se calientan en el aire.

Calcula el rendimiento de una operación en la que se obtienen 7,99 g de mercurio a partir de 10,0 g de cinabrio, HgS. La ecuación ajustada de la reacción es:



Primero calculamos el rendimiento teórico, es decir, la masa de mercurio (producto B) que se espera obtener a partir de una masa dada de HgS (reactivo A):

gramos A $\xrightarrow{\text{masa molar A}}$ moles A $\xrightarrow{\text{coeficientes ecuación}}$ moles B $\xrightarrow{\text{masa molar B}}$ gramos B

$$10,0 \text{ (g HgS)} \cdot \frac{1 \text{ (mol HgS)}}{232,66 \text{ (g HgS)}} \cdot \frac{1 \text{ (mol Hg)}}{1 \text{ (mol HgS)}} \cdot \frac{200,59 \text{ (g Hg)}}{1 \text{ (mol Hg)}} = 8,62 \text{ g Hg}$$

El rendimiento real es la cantidad de producto que se obtiene durante una reacción química real. Por tanto, su valor aquí es 7,99 g de Hg. Al aplicar los valores en la expresión del rendimiento porcentual, obtenemos:

$$\text{rendimiento porcentual} = \frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} \cdot 100 = \frac{7,99 \text{ (g)}}{8,62 \text{ (g)}} \cdot 100 = 92,7\%$$

5.11 El peligrosísimo trifluoruro de cloro, ClF₃, inflama hasta el ladrillo, por lo que se utilizó para incendiar el castillo de Falkenberg. Halla su composición centesimal en masa.

La composición centesimal de un compuesto indica los porcentajes en masa de los elementos presentes:

$$\% \text{ elemento} = \frac{\text{masa elemento}}{\text{masa total compuesto}} \cdot 100$$

Teniendo en cuenta las masas atómicas, la masa molar del ClF₃ resulta: $M = 35,45 + 3 \cdot 19,00 = 92,45 \text{ g}$

Al aplicar los valores en la expresión anterior, obtenemos:

$$\% \text{ Cl} = \frac{35,45 \text{ (g Cl)}}{92,45 \text{ (g ClF}_3\text{)}} \cdot 100 = 38,35 \% \text{ Cl} \qquad \% \text{ F} = \frac{3 \cdot 19,00 \text{ (g F)}}{92,45 \text{ (g ClF}_3\text{)}} \cdot 100 = 61,65 \% \text{ F}$$

5.12 El ácido tricloroisocianúrico, Cl₃N₃C₃O₃, llamado a veces “cloro estabilizado”, se utiliza para desinfectar el agua. ¿Cuál es su fórmula empírica?

La fórmula empírica es la fórmula molecular simplificada al máximo. Por tanto, la de este ácido es CINCO.

5.13 Ni el criptón ni sus compuestos tienen nada que ver con la fuerza de Superman. La composición centesimal en masa de uno de los pocos compuestos conocidos de este elemento es 68,80% Kr y 31,20% F. Determina:

a) Su fórmula empírica.

b) Su fórmula molecular sabiendo que la masa molar es 121,80.

a) La relación de elementos expresada en moles es:

$$\text{Kr} \frac{68,80 \text{ (g)}}{83,80 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}} : \text{F} \frac{31,20 \text{ (g)}}{18,99 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}} \Rightarrow \text{Kr}_{0,8210 \text{ (mol)}} : \text{F}_{1,643 \text{ (mol)}}$$

La fórmula empírica debe expresar esta relación en términos de los números enteros más pequeños posibles. Para ello, dividimos los dos números anteriores por el más pequeño de ellos:

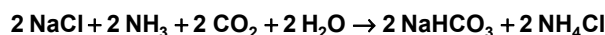
$$\frac{\text{Kr}_{0,8210}}{0,8210} : \frac{\text{F}_{1,643}}{0,8210} \Rightarrow \text{Kr}_1 : \text{F}_2 \Rightarrow \text{Fórmula empírica: KrF}_2$$

b) La fórmula molecular es (KrF₂)_n y su masa molar es n veces la masa molar de la fórmula empírica:

$$\text{Masa molar compuesto} = n \cdot (\text{masa molar fórmula empírica}) \Rightarrow 121,80 = n \cdot (83,80 + 2 \cdot 18,99) \Rightarrow n = 1$$

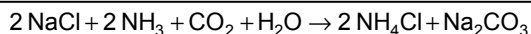
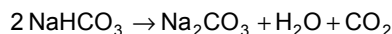
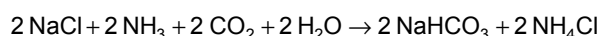
Por tanto, la fórmula molecular es (KrF₂)₁, es decir, KrF₂.

5.14 En el proceso Solvay para producir carbonato de sodio, Na₂CO₃, tiene lugar la secuencia de reacciones:



Calcula cuántas toneladas de Na₂CO₃ se pueden producir por cada 10⁶ L de NH₃, medidos a 0 °C y 1,00 atm, si el proceso tuviera un rendimiento del 100%.

Sumando las dos ecuaciones dadas, se obtiene la ecuación neta del proceso:



Se trata de calcular la masa de un producto B (carbonato de sodio) que se forma a partir de un volumen dado de un reactivo gaseoso A (amoníaco):

$$\text{volumen A} \xrightarrow{\text{volumen molar A}} \text{moles A} \xrightarrow{\text{coeficientes ecuación}} \text{moles B} \xrightarrow{\text{masa molar B}} \text{gramos B}$$

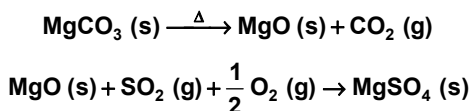
El volumen molar de un gas ideal en las condiciones dadas es:

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{1 \text{ (mol)} \cdot 0,0821 \text{ (atm L K}^{-1}\text{ mol}^{-1}\text{)} \cdot 273 \text{ (K)}}{1,00 \text{ (atm)}} = 22,4 \text{ L}$$

Teniendo en cuenta los coeficientes estequiométricos de la ecuación ajustada de la reacción, la masa de Na₂CO₃ que se forma a partir de 10⁶ L de NH₃ es:

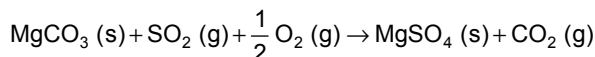
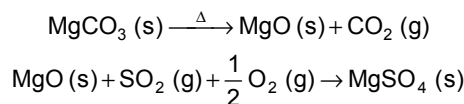
$$10^6 \text{ (L NH}_3\text{)} \cdot \frac{1 \text{ (mol NH}_3\text{)}}{22,4 \text{ (L NH}_3\text{)}} \cdot \frac{1 \text{ (mol Na}_2\text{CO}_3\text{)}}{2 \text{ (mol NH}_3\text{)}} \cdot \frac{105,99 \text{ (g Na}_2\text{CO}_3\text{)}}{1 \text{ (mol Na}_2\text{CO}_3\text{)}} \cdot \frac{1 \text{ (t)}}{10^6 \text{ (g)}} = 2,37 \text{ t Na}_2\text{CO}_3$$

- 5.15 Para eliminar el SO_2 de los gases que emiten las chimeneas de las centrales térmicas, se ha propuesto un proceso basado en las reacciones siguientes:



Halla cuántas toneladas de MgCO_3 es necesario extraer para eliminar 20 millones de toneladas de SO_2 .

Sumando las dos ecuaciones dadas, se obtiene la ecuación neta del proceso:



Para calcular los gramos de un reactivo B (MgCO_3) necesarios para que reaccionen con una masa dada de otro reactivo A (SO_2), seguimos el siguiente esquema:

$$\text{gramos A} \xrightarrow{\text{masa molar A}} \text{moles A} \xrightarrow{\text{coeficientes ecuación}} \text{moles B} \xrightarrow{\text{masa molar B}} \text{gramos B}$$

$$20 \cdot 10^6 (\text{t SO}_2) \cdot \frac{10^6 (\text{g SO}_2)}{1 (\text{t SO}_2)} \cdot \frac{1 (\text{mol SO}_2)}{64,07 (\text{g SO}_2)} \cdot \frac{1 (\text{mol MgCO}_3)}{1 (\text{mol SO}_2)} \cdot \frac{84,32 (\text{g MgCO}_3)}{1 (\text{mol MgCO}_3)} = 26 \cdot 10^6 \text{ t MgCO}_3$$

EJERCICIOS Y PROBLEMAS

REACCIONES Y ECUACIONES QUÍMICAS

- 5.16 El oro reacciona con los halógenos formando distintos compuestos binarios:

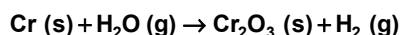
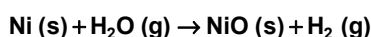
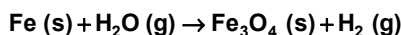
- $\text{Au} (\text{s}) + 3 \text{F}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{AuF}_3 (\text{s})$
- $2 \text{Au} (\text{s}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{AuCl}_3 (\text{s})$
- $2 \text{Au} (\text{s}) + 3 \text{Br}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{AuBr}_3 (\text{s})$
- $\text{Au} (\text{s}) + \text{I}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{AuI} (\text{s})$

Señala cuáles de las anteriores ecuaciones están ajustadas y ajusta las que no lo estén.

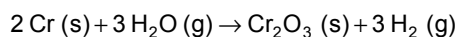
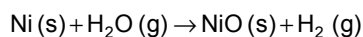
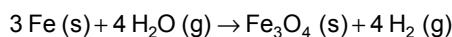
Para que una ecuación química esté ajustada, debe tener, en cada lado, el mismo número de átomos de cada elemento.

- $2 \text{Au} (\text{s}) + 3 \text{F}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{AuF}_3 (\text{s})$
- $2 \text{Au} (\text{s}) + 3 \text{Cl}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{AuCl}_3 (\text{s})$
- Está ajustada.
- $2 \text{Au} (\text{s}) + \text{I}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{AuI} (\text{s})$

- 5.17 El agua puede llegar a comportarse como un reactivo agresivo. Por ejemplo, a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ corroe rápidamente el acero ordinario, y a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ el vapor a presión ataca al acero inoxidable, transformando sus componentes (hierro, níquel y cromo) en óxidos, con liberación de H_2 :



Ajusta las tres ecuaciones anteriores.



- 5.18 El perclorato de litio se usa como una fuente de oxígeno en aplicaciones aeroespaciales, ya que es el más ligero de los percloratos. A unos 400 °C, se descompone en cloruro de litio y oxígeno:



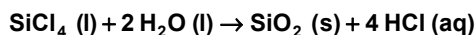
Señala cuál de las ecuaciones siguientes es igualmente válida para representar la reacción anterior:

- $\text{LiClO}_4 (\text{s}) \rightarrow \text{LiCl} (\text{s}) + 2 \text{O}_2 (\text{g})$
- $2 \text{LiClO}_4 (\text{s}) \rightarrow 2 \text{LiCl} (\text{s}) + 4 \text{O}_2 (\text{g})$
- $\text{LiClO}_2 (\text{s}) \rightarrow \text{LiCl} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g})$

Dada una ecuación ajustada, se obtiene otra igualmente válida si se multiplican (o dividen) todos sus coeficientes estequiométricos por un mismo número, de modo que la nueva ecuación también estará ajustada. Por tanto, solo la ecuación b) es válida.

La ecuación c) está ajustada, pero no corresponde al proceso químico descrito en el enunciado, ya que en aquí el reactivo es el LiClO_2 no el LiClO_4 .

- 5.19 En 1974, cientos de personas fueron evacuadas de sus casas en Chicago porque un tanque con varios millones de litros de SiCl_4 empezó a tener pérdidas por sus válvulas. El aire se llenó de humos sofocantes debido a la reacción del SiCl_4 con el agua del aire:



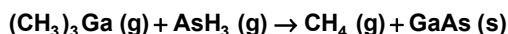
Señala si es correcto afirmar que:

- Un mol de SiCl_4 produce cuatro moles de HCl.
- Un gramo de SiCl_4 produce cuatro gramos de HCl.
- Un litro de SiCl_4 produce un litro de SiO_2 .

Los coeficientes de una ecuación química ajustada indican el número relativo de moles de reactivos y productos en la reacción química correspondiente, pero no de gramos. Por tanto, 1 mol de SiCl_4 produce 4 mol de HCl. La afirmación a) es, pues, correcta, mientras que la afirmación b) es falsa.

Solamente entre sustancias gaseosas, la relación en volumen es la misma que la relación de los coeficientes en la ecuación ajustada. Por tanto, la afirmación (c) es falsa.

- 5.20 Las células solares del Satélite Cryosat, que estudiará las variaciones en las capas de hielo de la Tierra, son de arseniuro de galio, GaAs, uno de los semiconductores más importantes para la fabricación de los chips más modernos. Se produce según la ecuación:



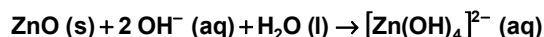
Ajusta la reacción y calcula, para formar 1 mol de GaAs, cuántos moles de AsH_3 deben reaccionar y cuántas moléculas de CH_4 se producen.

La ecuación ajustada de la reacción es: $(\text{CH}_3)_3\text{Ga} (\text{g}) + \text{AsH}_3 (\text{g}) \rightarrow 3 \text{CH}_4 (\text{g}) + \text{GaAs} (\text{s})$

De acuerdo con los coeficientes de la ecuación ajustada de la reacción, para que se forme 1 mol de GaAs, debe reaccionar 1 mol de AsH_3 . Dado que en 1 mol de cualquier sustancia hay $6,02 \cdot 10^{23}$ moléculas, resulta:

$$1 (\text{mol GaAs}) \cdot \frac{3 (\text{mol CH}_4)}{1 (\text{mol GaAs})} \cdot \frac{6,02 \cdot 10^{23} (\text{moléculas CH}_4)}{1 (\text{mol CH}_4)} = 1,81 \cdot 10^{24} \text{ moléculas CH}_4$$

- 5.21 La "atutía" contiene ZnO, protector de rayos UV y de sabor amargo, utilizado como pigmento blanco y como ungüento (la expresión popular "no hay tu tía" es una deformación de "no hay atutía"). Las disoluciones concentradas de NaOH disuelven el ZnO y forman iones cincato, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, según la ecuación:



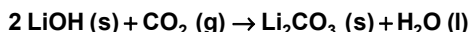
Calcula cuántos moles de NaOH se requieren para que se formen $6,02 \cdot 10^{23}$ iones $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$.

Dado que en 1 mol de cualquier especie hay un número de partículas de dicha especie igual al número de Avogadro, $N = 6,02 \cdot 10^{23}$, resulta:

$$6,02 \cdot 10^{23} (\text{iones } [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}) \cdot \frac{1 (\text{mol } [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-})}{6,02 \cdot 10^{23} (\text{iones } [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-})} \cdot \frac{2 (\text{mol OH}^-)}{1 (\text{mol } [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-})} \cdot \frac{1 (\text{mol NaOH})}{1 (\text{mol OH}^-)} = 2 \text{ mol NaOH}$$

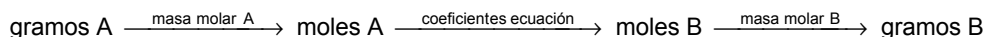
CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS Y REACTIVO LIMITANTE

- 5.22 En los trajes espaciales se usa LiOH para eliminar el CO₂ exhalado por los astronautas, según la reacción:



La cantidad de CO₂ varía de 0,5 kg a 1,3 kg por persona y día, según el esfuerzo físico realizado y el metabolismo de cada cual. Al planificar una actividad extravehicular de 6 horas de un astronauta, ¿qué cantidad mínima de LiOH pondrías en el traje espacial?

Se trata de calcular la masa de LiOH (reactivo B) necesaria para que reaccione todo el CO₂ que pueda formarse (reactivo A) en 6 horas en el caso de máximo esfuerzo del astronauta. La cantidad de reactivo solicitada se calcula siguiendo el esquema:



Teniendo en cuenta los coeficientes estequiométricos de la ecuación ajustada y las masas molares correspondientes, se obtiene:

$$6 \text{ (h)} \cdot \frac{1,3 \cdot 10^3 \text{ (g CO}_2\text{)}}{24 \text{ (h)}} \cdot \frac{1 \text{ (mol CO}_2\text{)}}{44,01 \text{ (g CO}_2\text{)}} \cdot \frac{2 \text{ (mol LiOH)}}{1 \text{ (mol CO}_2\text{)}} \cdot \frac{23,95 \text{ (g LiOH)}}{1 \text{ (mol LiOH)}} = 3,5 \cdot 10^2 \text{ g LiOH}$$

Por tanto, la cantidad mínima de LiOH debe ser: $3,5 \cdot 10^2 \text{ g LiOH} = 0,35 \text{ kg LiOH}$.

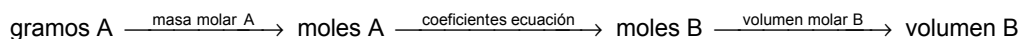
- 5.23 Debido a su penetrante olor al descomponerse, el carbonato de amonio fue, en otro tiempo, un estimulante utilizado para reanimar a las personas que se habían desmayado:



Si a 700 °C y 1,00 atm se descomponen 26,0 g de (NH₄)₂CO₃:

- a) ¿Qué volumen de NH₃ gaseoso se forma?
b) ¿Cuántos litros de CO₂ se desprenden?

- a) Se trata de calcular el volumen de un producto B (amoníaco) que se forma a partir de una masa dada de un reactivo A (carbonato de amonio). Para ello, se sigue el siguiente esquema:



En primer lugar, hallamos el volumen molar de un gas ideal en las condiciones dadas:

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{1 \text{ (mol)} \cdot 0,0821 \text{ (atmL K}^{-1}\text{ mol}^{-1}) \cdot 973 \text{ (K)}}{1,00 \text{ (atm)}} = 79,9 \text{ L}$$

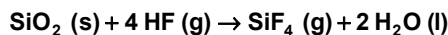
Teniendo en cuenta los coeficientes estequiométricos de la ecuación ajustada de la reacción, el volumen de NH₃ formado a partir de 26,0 g de (NH₄)₂CO₃ es:

$$26,0 \text{ (g (NH}_4\text{)}_2\text{CO}_3\text{)} \cdot \frac{1 \text{ (mol (NH}_4\text{)}_2\text{CO}_3\text{)}}{96,11 \text{ (g (NH}_4\text{)}_2\text{CO}_3\text{)}} \cdot \frac{2 \text{ (mol NH}_3\text{)}}{1 \text{ (mol (NH}_4\text{)}_2\text{CO}_3\text{)}} \cdot \frac{79,9 \text{ (L NH}_3\text{)}}{1 \text{ (mol NH}_3\text{)}} = 43,2 \text{ L NH}_3$$

- b) Dado que la relación en volumen entre sustancias gaseosas es la misma que la relación de los coeficientes en la ecuación ajustada, tenemos:

$$43,2 \text{ (L NH}_3\text{)} \cdot \frac{1 \text{ (L CO}_2\text{)}}{2 \text{ (L NH}_3\text{)}} = 21,6 \text{ L CO}_2$$

- 5.24 Los fluoruros de los semimetales son todos volátiles (podemos decir que el flúor “da alas a los elementos”). Así, la sílice “desaparece” durante el ataque por HF:



Si se tienen 12,4 g de SiO₂, calcula:

- a) La masa de HF necesaria para gastar todo el SiO₂.
b) El volumen de SiF₄ que se formará, medido a 1,00 atm de presión y 25 °C de temperatura.

- a) Aquí nos ofrecen datos sobre la masa de un reactivo A (SiO_2) y nos piden información sobre la masa de otro reactivo B (HF). La cantidad de reactivo solicitada se calcula siguiendo el esquema:

$$\text{gramos A} \xrightarrow{\text{masa molar A}} \text{moles A} \xrightarrow{\text{coeficientes ecuación}} \text{moles B} \xrightarrow{\text{masa molar B}} \text{gramos B}$$

Teniendo en cuenta los coeficientes estequiométricos de la ecuación ajustada y las masas molares correspondientes, obtenemos:

$$12,4 \text{ (g SiO}_2\text{)} \cdot \frac{1 \text{ (mol SiO}_2\text{)}}{60,09 \text{ (g SiO}_2\text{)}} \cdot \frac{4 \text{ (mol HF)}}{1 \text{ (mol SiO}_2\text{)}} \cdot \frac{20,01 \text{ (g HF)}}{1 \text{ (mol HF)}} = 16,5 \text{ g HF}$$

El resultado debe expresarse con tres cifras significativas, pues así se da el dato sobre la masa de SiO_2 .

- b) Se trata de calcular el volumen de un producto B (SiF_4) que se forma a partir de una masa dada de un reactivo A (SiO_2). Para ello, seguimos el siguiente esquema:

$$\text{gramos A} \xrightarrow{\text{masa molar A}} \text{moles A} \xrightarrow{\text{coeficientes ecuación}} \text{moles B} \xrightarrow{\text{volumen molar B}} \text{volumen B}$$

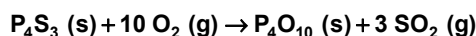
El volumen molar de un gas ideal en las condiciones dadas es:

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{1 \text{ (mol)} \cdot 0,0821 \text{ (atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \cdot 298 \text{ (K)}}{1,00 \text{ (atm)}} = 24,5 \text{ L}$$

Teniendo en cuenta los coeficientes estequiométricos de la ecuación ajustada de la reacción, el volumen de SiF_4 formado a partir de 12,4 g de SiO_2 es:

$$12,4 \text{ (g SiO}_2\text{)} \cdot \frac{1 \text{ (mol SiO}_2\text{)}}{60,09 \text{ (g SiO}_2\text{)}} \cdot \frac{1 \text{ (mol SiF}_4\text{)}}{1 \text{ (mol SiO}_2\text{)}} \cdot \frac{24,5 \text{ (L SiF}_4\text{)}}{1 \text{ (mol SiF}_4\text{)}} = 5,06 \text{ L SiF}_4$$

- 5.25 Las cerillas que encienden en cualquier superficie contienen trisulfuro de tetrafósforo, P_4S_3 , y un agente (KClO_3 o MnO_2) que suministra oxígeno. Al rasgar la cerilla, se produce la combustión de dicha sustancia y se forma un humo blanco de P_4O_{10} (s) y SO_2 (g):**



Calcula el volumen de SO_2 , medido a 293 K y 722 mmHg, obtenido en la combustión de 0,157 g de P_4S_3 .

Para calcular el volumen de SO_2 (producto B) que puede formarse a partir de una masa dada de P_4S_3 (reactivo A), seguimos el siguiente esquema:

$$\text{gramos A} \xrightarrow{\text{masa molar A}} \text{moles A} \xrightarrow{\text{coeficientes ecuación}} \text{moles B} \xrightarrow{\text{volumen molar B}} \text{volumen B}$$

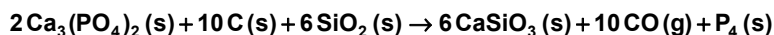
En primer lugar, hallamos el volumen molar de un gas ideal en las condiciones dadas:

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{1 \text{ (mol)} \cdot 0,0821 \text{ (atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \cdot 293 \text{ (K)}}{722 \text{ (mmHg)} \cdot \frac{1 \text{ (atm)}}{760 \text{ (mmHg)}}} = 25,3 \text{ L}$$

Teniendo en cuenta los coeficientes estequiométricos de la ecuación ajustada de la reacción, el volumen de SO_2 que puede obtenerse a partir de 0,157 g de P_4S_3 es:

$$0,157 \text{ (g P}_4\text{S}_3\text{)} \cdot \frac{1 \text{ (mol P}_4\text{S}_3\text{)}}{220,09 \text{ (g P}_4\text{S}_3\text{)}} \cdot \frac{3 \text{ (mol SO}_2\text{)}}{1 \text{ (mol P}_4\text{S}_3\text{)}} \cdot \frac{25,3 \text{ (L SO}_2\text{)}}{1 \text{ (mol SO}_2\text{)}} = 0,0541 \text{ L SO}_2$$

- 5.26 El fósforo es el primer elemento químico que se obtuvo a partir de una fuente animal. Fue aislado por primera vez en 1669 por el alquimista alemán H. Brandt, a partir de orina putrefacta. Ahora se obtiene calentando fosfato de calcio con carbón y arena:**



Calcula cuántos gramos de fosfato de calcio se requieren para obtener 100,0 g de fósforo.

Para calcular los gramos de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (reactivo B) que se requieren para que se forme una masa dada de fósforo (producto A), seguimos el esquema general:

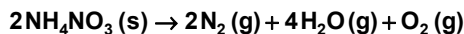
$$\text{gramos A} \xrightarrow{\text{masa molar A}} \text{moles A} \xrightarrow{\text{coeficientes ecuación}} \text{moles B} \xrightarrow{\text{masa molar B}} \text{gramos B}$$

Teniendo en cuenta los coeficientes estequiométricos de la ecuación ajustada y las masas molares correspondientes, obtenemos:

$$100,0 \text{ (g P}_4\text{)} \cdot \frac{1 \text{ (mol P}_4\text{)}}{123,88 \text{ (g P}_4\text{)}} \cdot \frac{2 \text{ (mol Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{)}}{1 \text{ (mol P}_4\text{)}} \cdot \frac{310,18 \text{ (g Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{)}}{1 \text{ (mol Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{)}} = 500,8 \text{ g Ca}_3(\text{PO}_4)_2$$

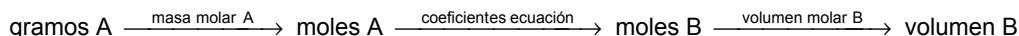
El resultado debe expresarse con cuatro cifras significativas, pues así se da el dato sobre la masa de P_4 .

- 5.27 En el primer ataque a las Torres Gemelas de Nueva York, en 1993, los terroristas utilizaron como explosivo una mezcla de gasolina y nitrato de amonio. En la explosión, el NH_4NO_3 se descompone en N_2 , O_2 y vapor de agua. La fuerza de la explosión proviene de la producción rápida de un gran volumen de gas caliente:



¿Cuántos litros gaseosos, medidos a 600 °C y 1,00 atm, se producen a partir de 10,0 kg de NH_4NO_3 ?

Se trata de calcular el volumen de todos los productos gaseosos B (N_2 , H_2O y O_2) que puede formarse a partir de una masa dada de un reactivo A (NH_4NO_3). Para ello seguimos el siguiente esquema:



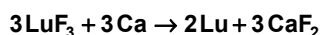
En primer lugar, hallamos el volumen molar de un gas ideal en las condiciones dadas:

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{1(\text{mol}) \cdot 0,0821(\text{atmL}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \cdot 873(\text{K})}{1,00(\text{atm})} = 71,7 \text{ L}$$

Teniendo en cuenta los coeficientes estequiométricos de la ecuación ajustada de la reacción, se forman 7 mol de especies gaseosas por cada 2 mol NH_4NO_3 . El volumen ocupado por los gases formados a partir de 10,0 kg de NH_4NO_3 resulta:

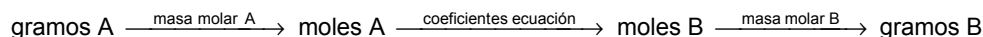
$$10,0 \cdot 10^3 (\text{gNH}_4\text{NO}_3) \cdot \frac{1(\text{molNH}_4\text{NO}_3)}{80,06(\text{gNH}_4\text{NO}_3)} \cdot \frac{7(\text{mol gases})}{2(\text{molNH}_4\text{NO}_3)} \cdot \frac{71,7(\text{L gases})}{1(\text{mol gases})} = 3,13 \cdot 10^4 \text{ L gases}$$

- 5.28 El lutecio es uno de los metales más difíciles de preparar, y su precio es mucho mayor que el del oro. Se obtiene por reacción del LuF_3 con calcio:



Queremos preparar 150,0 g de lutecio. Sabiendo que el fluoruro de lutecio es más caro que el calcio:

- ¿Qué reactivo interesa que esté en exceso?
 - ¿Que cantidad de LuF_3 se requiere?
- Dado que el LuF_3 es mucho más caro que el calcio, conviene que este último esté en exceso, de modo que no quede sin reaccionar nada del producto más valioso.
 - Para calcular los gramos de reactivo B (LuF_3) que se requieren para que se forme una masa dada de un producto A (Lu), seguimos el esquema general:

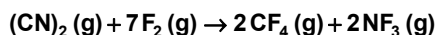


Teniendo en cuenta los coeficientes estequiométricos de la ecuación ajustada y las masas molares correspondientes, obtenemos:

$$150,0 (\text{gLu}) \cdot \frac{1(\text{mol Lu})}{174,97 (\text{gLu})} \cdot \frac{2(\text{mol LuF}_3)}{2(\text{mol Lu})} \cdot \frac{231,97 (\text{gLuF}_3)}{1(\text{mol LuF}_3)} = 198,9 \text{ gLuF}_3$$

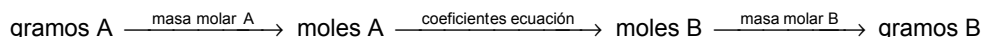
El resultado debe expresarse con cuatro cifras significativas, pues así se da el dato sobre la masa de Lu.

- 5.29 Se ha detectado la presencia de cianógeno, $(\text{CN})_2$, en la atmósfera de Titán, la luna más grande de Saturno, y en los gases de las nebulosas interestelares. En la Tierra, se usa como fumigante. Su reacción con el flúor produce tetrafluoruro de carbono y trifluoruro de nitrógeno:



- ¿Qué masa de CF_4 se forma cuando se mezclan 80,0 g de cada uno de los reactivos?
- ¿Cuál es el reactivo limitante?

- Se trata de un problema de reactivo limitante, por lo que seguimos el esquema general:



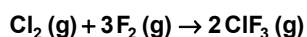
$$\text{Si el reactivo limitante es } (\text{CN})_2: 80,0 (\text{g}(\text{CN})_2) \cdot \frac{1(\text{mol}(\text{CN})_2)}{52,04 (\text{g}(\text{CN})_2)} \cdot \frac{2(\text{molCF}_4)}{2(\text{mol}(\text{CN})_2)} \cdot \frac{88,01(\text{gCF}_4)}{1(\text{molCF}_4)} = 271 \text{ gCF}_4$$

$$\text{Si el reactivo limitante es HCl: } 80,0 (\text{gF}_2) \cdot \frac{1(\text{molF}_2)}{38,00 (\text{gF}_2)} \cdot \frac{2(\text{molCF}_4)}{7(\text{molF}_2)} \cdot \frac{88,01(\text{gCF}_4)}{1(\text{molCF}_4)} = 52,9 \text{ gCF}_4$$

El valor más pequeño es 52,9 g de CF_4 . Cuando se ha formado esta masa de CF_4 , el F_2 se ha consumido por completo y la reacción se detiene; entonces se habrán formado 52,9 g de CF_4 .

- El F_2 es, pues, el reactivo limitante.

- 5.30** El trifluoruro de cloro es un agente fluorante casi tan vigoroso como el mismo F_2 , con la ventaja de ser líquido (los expertos en la química del flúor lo llaman “flúor engañado para que sea líquido a temperatura ambiente”). Se obtiene haciendo reaccionar cloro y flúor:



Si mezclamos 15,0 L de Cl_2 con 30,0 L de F_2 :

- a) ¿Cuántos litros de ClF_3 , medidos a 0 °C y 1 atm, se formarán?
 b) ¿Cuántos litros del reactivo en exceso, medidos a 1 atm y 0 °C, sobrarán?

- a) Dado que la relación en volumen entre sustancias gaseosas (si se miden en las mismas condiciones de presión y temperatura) es la misma que la relación de los coeficientes en la ecuación ajustada, si el Cl_2 fuera el reactivo limitante y si se consumieran los 15,0 L de cloro, el volumen de ClF_3 sería:

$$15,0(L Cl_2) \cdot \frac{2(L ClF_3)}{1(L Cl_2)} = 30,0 L ClF_3$$

Si el reactivo limitante fuera el F_2 y si se consumieran los 30,0 L de flúor presentes en la mezcla reaccionante, el volumen de ClF_3 sería:

$$30,0(L F_2) \cdot \frac{2(L ClF_3)}{3(L F_2)} = 20,0 L ClF_3$$

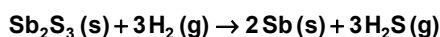
Si se consume todo el F_2 , se formarán 20,0 L de ClF_3 , que es, por tanto, el reactivo limitante.

- b) El volumen de cloro que reacciona con los 30,0 L de F_2 que se consumen totalmente es:

$$30,0(L F_2) \cdot \frac{1(L Cl_2)}{3(L F_2)} = 10,0 L Cl_2$$

Por tanto, los litros de Cl_2 , medidos a 0 °C y a 1 atm, que quedan sin reaccionar son: 15,0 L – 10,0 L = 5,0 L

- 5.31** El sulfuro de antimonio, Sb_2S_3 , se utiliza actualmente en las pinturas de camuflaje, ya que refleja la radiación infrarroja igual que la vegetación. Reacciona con el hidrógeno según la ecuación:



Si en la mezcla de reacción hay 20,0 g de Sb_2S_3 y 1,40 g de H_2 , ¿qué masa de antimonio elemental se forma?

Puesto que se nos da información sobre la masa de dos reactivos, se trata de un problema de reactivo limitante. Para calcular los gramos de un producto (B) formados a partir de los gramos de un reactivo (A), seguimos el esquema general:

$$\text{gramos A} \xrightarrow{\text{masa molar A}} \text{moles A} \xrightarrow{\text{coeficientes ecuación}} \text{moles B} \xrightarrow{\text{masa molar B}} \text{gramos B}$$

Suponiendo que el Sb_2S_3 es el reactivo limitante, que reacciona hasta agotarse, y dado que hay una relación 2:1 entre los moles de Sb formados y los moles de Sb_2S_3 consumidos, resulta:

$$20,0 (g Sb_2S_3) \cdot \frac{1 (mol Sb_2S_3)}{339,73 (g Sb_2S_3)} \cdot \frac{2 (mol Sb)}{1 (mol Sb_2S_3)} \cdot \frac{121,76 (g Sb)}{1 (mol Sb)} = 14,3 g Sb$$

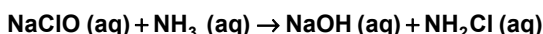
Si el reactivo limitante fuera el H_2 , tendríamos:

$$1,40 (g H_2) \cdot \frac{1 (mol H_2)}{2,02 (g H_2)} \cdot \frac{2 (mol Sb)}{3 (mol H_2)} \cdot \frac{121,76 (g Sb)}{1 (mol Sb)} = 56,3 g Sb$$

El valor más pequeño es 14,3 g de Sb. Cuando se ha formado esta masa de Sb, el Sb_2S_3 se ha consumido por completo y la reacción se detiene, mientras que sobra H_2 dado que se encuentra en exceso.

REACCIONES EN DISOLUCIÓN

- 5.32** El hipoclorito de sodio, NaClO, reacciona con el amoníaco, o con la urea, formando compuestos tóxicos llamados "cloraminas". De hecho, el olor asociado al cloro en las piscinas se debe, realmente, a cloraminas. La monocloramina, NH₂Cl, puede formarse según:



Debido a esta reacción, es peligroso mezclar lejía (una disolución acuosa de NaClO) con limpiadores que contengan amoníaco. Calcula los gramos de NH₂Cl que se forman cuando se mezclan 32 mL de una disolución 0,67 mol L⁻¹ de NaClO con un exceso de amoníaco.

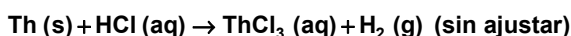
Se trata de calcular la masa de NH₂Cl (producto B) que se forma a partir de un volumen dado de la disolución de NaClO (reactivo A). En este tipo de problemas se sigue el esquema:

$$\text{volumen disolución (A)} \xrightarrow{\text{concentración molar de la disolución A}} \text{moles A} \xrightarrow{\text{coeficientes ecuación}} \text{moles B} \xrightarrow{\text{masa molar B}} \text{gramos B}$$

Naturalmente, los cálculos hay que hacerlos a partir del reactivo limitante, que aquí es el NaOCl, ya que el amoníaco está en exceso.

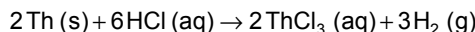
$$0,032 \text{ (L disolución)} \cdot \frac{0,67 \text{ (mol NaClO)}}{1 \text{ (L disolución)}} \cdot \frac{1 \text{ (mol NH}_2\text{Cl)}}{1 \text{ (mol NaClO)}} \cdot \frac{51,48 \text{ (g NH}_2\text{Cl)}}{1 \text{ (mol NH}_2\text{Cl)}} = 1,1 \text{ g NH}_2\text{Cl}$$

- 5.33** El torio se conoce desde hace unos 180 años. Durante mucho tiempo, sus compuestos se utilizaron sin saber que eran radiactivos (la radiactividad aún no había sido descubierta). El torio metálico se disuelve en HCl:



¿Qué volumen de disolución 6,0 mol L⁻¹ de HCl se requiere para disolver 34,4 g de torio?

La ecuación ajustada de la reacción es:

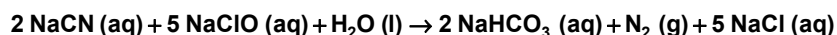


Se trata de calcular el volumen de la disolución de un reactivo que reacciona con una masa dada de otro reactivo:

$$34,4 \text{ (g Th)} \cdot \frac{1 \text{ (mol Th)}}{232,04 \text{ (g Th)}} \cdot \frac{6 \text{ (mol HCl)}}{2 \text{ (mol Th)}} \cdot \frac{1 \text{ (L disolución)}}{6 \text{ (mol HCl)}} = 0,074 \text{ L disolución}$$

Es decir, se requieren 74 mL de la disolución 6,0 mol L⁻¹ de HCl. Este último dato limita los resultados a dos cifras significativas.

- 5.34** El cianuro de sodio se utiliza en algunas aguas tropicales superficiales para aturdir a los peces y, así, capturarlos vivos. Pero el cianuro destruye el coral. El hipoclorito de sodio puede utilizarse para eliminar el cianuro:



Calcula la concentración molar de NaCN en 0,500 L de una disolución acuosa, sabiendo que, al añadir un exceso de NaClO (aq), se han desprendido 2,1 g de N₂.

En primer lugar, debemos calcular los moles de NaCN contenidos en los 0,500 L de disolución acuosa, sabiendo que es el reactivo limitante de la reacción en la que se producen 2,1 g de N₂. Lo hacemos siguiendo el siguiente esquema:

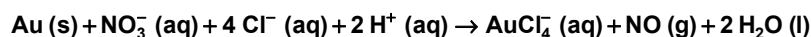
$$\text{gramos N}_2 \xrightarrow{\text{masa molar de N}_2} \text{moles N}_2 \xrightarrow{\text{coeficientes ecuación}} \text{moles NaCN}$$

$$2,1 \text{ (g N}_2\text{)} \cdot \frac{1 \text{ (mol N}_2\text{)}}{28,02 \text{ (g N}_2\text{)}} \cdot \frac{2 \text{ (mol NaCN)}}{1 \text{ (mol N}_2\text{)}} = 0,15 \text{ mol NaCN}$$

Por tanto, la concentración molar de la disolución acuosa de NaCN es:

$$M = \frac{0,15 \text{ (mol)}}{0,500 \text{ (L)}} = 0,30 \text{ mol L}^{-1}$$

- 5.35 La gallina de los huevos de oro del relato "Paté de foie gras" de I. Asimov utiliza el ion AuCl_4^- . En realidad, este puede obtenerse disolviendo oro en agua regia:



¿Cuántos mL de agua regia (mezcla de 3 volúmenes de HCl 12 mol L⁻¹ y 1 volumen de HNO₃ 16 mol L⁻¹) se necesitan para disolver 10,0 g de oro?

El agua regia se obtiene mezclando 3 volúmenes de HCl 12 mol L⁻¹ y 1 volumen de HNO₃ 16 mol L⁻¹. Por tanto, la concentración molar de HCl y HNO₃ en el agua regia es:

$$[\text{HCl}] = \frac{3 \text{ (L)} \cdot 12 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}}{4 \text{ (L agua regia)}} = \frac{9 \text{ (mol HCl)}}{1 \text{ (L agua regia)}}$$

$$[\text{HNO}_3] = \frac{1 \text{ (L)} \cdot 16 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}}{4 \text{ (L agua regia)}} = \frac{4 \text{ (mol HNO}_3\text{)}}{1 \text{ (L agua regia)}}$$

Cada mol de HNO₃ produce 1 mol de iones NO₃⁻, por lo que la cantidad de agua regia necesaria para disolver los 10,0 g de oro es:

$$10,0 \text{ (g Au)} \cdot \frac{1 \text{ (mol Au)}}{196,97 \text{ (g Au)}} \cdot \frac{1 \text{ (mol NO}_3^-)}{1 \text{ (mol Au)}} \cdot \frac{1 \text{ (mol HNO}_3\text{)}}{1 \text{ (mol NO}_3^-)} \cdot \frac{1 \text{ (L agua regia)}}{4 \text{ (mol HNO}_3\text{)}} = 0,0127 \text{ L agua regia}$$

Análogamente, cada mol de HCl produce 1 mol de iones Cl⁻, la cantidad de agua regia necesaria para disolver los 10,0 g de oro es:

$$10,0 \text{ (g Au)} \cdot \frac{1 \text{ (mol Au)}}{196,97 \text{ (g Au)}} \cdot \frac{4 \text{ (mol Cl}^-)}{1 \text{ (mol Au)}} \cdot \frac{1 \text{ (mol HCl)}}{1 \text{ (mol Cl}^-)} \cdot \frac{1 \text{ (L agua regia)}}{9 \text{ (mol HCl)}} = 0,0226 \text{ L agua regia}$$

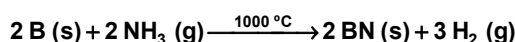
Por tanto, se requieren, al menos, 0,0226 L = 22,6 mL de agua regia.

En 12,7 mL de agua regia hay suficientes iones NO₃⁻, pero no suficientes Cl⁻ para que reaccione todo el oro.

Los 22,6 mL de agua regia proporcionan la cantidad estequiométrica de iones Cl⁻ y un exceso de iones NO₃⁻.

RENDIMIENTO

- 5.36 El nitruro de boro hexagonal, BN, se ha convertido en el componente estrella de los maquillajes para disimular las arrugas, gracias a su forma de reflejar la luz. Se obtiene calentando boro elemental, a 1000 °C, con amoníaco:



Calcula el rendimiento porcentual si se obtienen 455 g de BN a partir de 236 g de boro y un exceso de amoníaco.

Primero calculamos el rendimiento teórico, es decir, la masa de BN (producto B) que se espera obtener a partir de la masa dada de boro (reactivo limitante A). Para ello seguimos el siguiente esquema:

$$\text{gramos A} \xrightarrow{\text{masa molar A}} \text{moles A} \xrightarrow{\text{coeficientes ecuación}} \text{moles B} \xrightarrow{\text{masa molar B}} \text{gramos B}$$

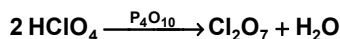
$$236 \text{ (g B)} \cdot \frac{1 \text{ (mol B)}}{10,81 \text{ (g B)}} \cdot \frac{2 \text{ (mol BN)}}{2 \text{ (mol B)}} \cdot \frac{24,82 \text{ (g BN)}}{1 \text{ (mol BN)}} = 542 \text{ g BN}$$

El rendimiento real es la cantidad de producto que se obtiene durante una reacción química real. Por tanto, su valor aquí es 455 g de BN. Al aplicar los valores en la expresión del rendimiento porcentual, obtenemos:

$$\text{rendimiento porcentual} = \frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} \cdot 100 = \frac{455 \text{ (g)}}{542 \text{ (g)}} \cdot 100 = 83,9\%$$

Solucionario

- 5.37 Todos los óxidos de cloro son inestables y no se pueden obtener a partir de sus elementos. El óxido superior, Cl_2O_7 , es un líquido oleoso muy explosivo. Se obtiene deshidratando el HClO_4 con P_4O_{10} :



Si, a partir de una muestra de 24,0 g de HClO_4 , se forman 39,9 g de Cl_2O_7 , determina:

a) El rendimiento teórico.

b) El rendimiento real y el rendimiento porcentual.

- a) El rendimiento teórico es la masa de Cl_2O_7 (producto B) que se espera obtener a partir de una masa dada de HClO_4 (reactivo limitante A). Para calcularlo seguimos el siguiente esquema:

gramos A $\xrightarrow{\text{masa molar A}}$ moles A $\xrightarrow{\text{coeficientes ecuación}}$ moles B $\xrightarrow{\text{masa molar B}}$ gramos B

$$48,0 \text{ (g HClO}_4) \cdot \frac{1 \text{ (mol HClO}_4)}{100,46 \text{ (g HClO}_4)} \cdot \frac{1 \text{ (mol Cl}_2\text{O}_7)}{2 \text{ (mol HClO}_4)} \cdot \frac{182,90 \text{ (g Cl}_2\text{O}_7)}{1 \text{ (mol Cl}_2\text{O}_7)} = 43,7 \text{ g Cl}_2\text{O}_7$$

Por tanto, el rendimiento teórico es 43,7 g de Cl_2O_7 .

- b) El rendimiento real es la cantidad de producto que se obtiene durante una reacción química real. Por tanto, su valor aquí es 39,9 g de Cl_2O_7 .

Al aplicar los valores en la expresión del rendimiento porcentual, obtenemos:

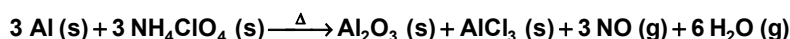
$$\text{rendimiento porcentual} = \frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} \cdot 100 = \frac{39,9 \text{ (g)}}{43,7 \text{ (g)}} \cdot 100 = 91,3\%$$

- 5.38 Actualmente, se están usando minerales con un 0,25% de Cu para obtener cobre metálico. Calcula la masa de tales minerales necesaria para producir los 90 000 kg de cobre que contiene la Estatua de la Libertad, si el proceso tiene un rendimiento porcentual del 85%.

Teniendo en cuenta que el rendimiento porcentual de la operación es de solo el 85%, para obtener un rendimiento real de 90 000 kg de cobre (es decir, $9,0 \cdot 10^4$ kg de cobre), la masa de minerales de la que se debe partir es:

$$9,0 \cdot 10^4 \text{ (kg Cu)} \cdot \frac{100 \text{ (kg mineral)}}{0,25 \text{ (kg Cu)}} \cdot \frac{100}{85} = 4,2 \cdot 10^7 \text{ kg mineral}$$

- 5.39 La espectacular nube de polvo blanco que se forma en el despegue de una lanzadera espacial se debe al Al_2O_3 producido al quemar el combustible sólido (una mezcla de aluminio y perclorato de amonio):



Si los cohetes queman $7,00 \cdot 10^5$ kg de NH_4ClO_4 y un exceso de aluminio, formándose $1,77 \cdot 10^5$ kg de Al_2O_3 , ¿cuál es el rendimiento porcentual?

Primero calculamos el rendimiento teórico, es decir, la masa de Al_2O_3 (producto B) que se espera obtener a partir de la masa dada de NH_4ClO_4 (reactivo limitante A). Para ello seguimos el siguiente esquema:

gramos A $\xrightarrow{\text{masa molar A}}$ moles A $\xrightarrow{\text{coeficientes ecuación}}$ moles B $\xrightarrow{\text{masa molar B}}$ gramos B

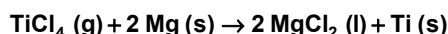
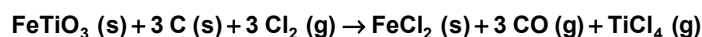
$$7,08 \cdot 10^8 \text{ (g NH}_4\text{ClO}_4) \cdot \frac{1 \text{ (mol NH}_4\text{ClO}_4)}{117,492 \text{ (g NH}_4\text{ClO}_4)} \cdot \frac{1 \text{ (mol Al}_2\text{O}_3)}{1 \text{ (mol NH}_4\text{ClO}_4)} \cdot \frac{101,96 \text{ (g Al}_2\text{O}_3)}{1 \text{ (mol Al}_2\text{O}_3)} = 2,02 \cdot 10^8 \text{ g Al}_2\text{O}_3$$

El rendimiento real es la cantidad de producto que se obtiene durante una reacción química real. Por tanto, su valor aquí es $1,77 \cdot 10^5$ kg de Al_2O_3 .

Al aplicar los valores en la expresión del rendimiento porcentual, obtenemos:

$$\text{rendimiento porcentual} = \frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} \cdot 100 = \frac{1,77 \cdot 10^8 \text{ (g)}}{2,02 \cdot 10^8 \text{ (g)}} \cdot 100 = 87,6\%$$

- 5.40** El titanio es uno de los metales que mejor resiste la corrosión producida por el agua del mar. Puede obtenerse a partir de la ilmenita, un mineral cuya fórmula es FeTiO_3 . Primero se obtiene tetracloruro de titanio, TiCl_4 , que luego se reduce con magnesio calentado:



Si el rendimiento porcentual de la primera reacción es del 82%, y el de la segunda, del 94%, calcula:

a) La masa de titanio obtenida a partir de 32,0 kg de FeTiO_3

b) El rendimiento de la operación global.

a) El rendimiento teórico, expresado en moles, de TiCl_4 obtenido en la primera reacción es:

$$32,0 \cdot 10^3 (\text{g FeTiO}_3) \cdot \frac{1 (\text{mol FeTiO}_3)}{151,72 (\text{g FeTiO}_3)} \cdot \frac{1 (\text{mol TiCl}_4)}{1 (\text{mol FeTiO}_3)} = 211 \text{ mol TiCl}_4$$

El rendimiento real, expresado en moles, de TiCl_4 obtenido en la primera reacción resulta:

$$\text{rendimiento real} = \frac{(\text{rendimiento teórico}) \cdot (\text{rendimiento porcentual})}{100} = \frac{211 (\text{mol TiCl}_4) \cdot 82}{100} = 173 \text{ mol TiCl}_4$$

A continuación, calculamos la cantidad teórica de titanio que puede formarse a partir de los 173 mol TiCl_4 que se obtienen, realmente, en la primera reacción.

De acuerdo con la estequiometría de la segunda reacción, obtenemos:

$$173 (\text{mol TiCl}_4) \cdot \frac{1 (\text{mol Ti})}{1 (\text{mol TiCl}_4)} \cdot \frac{47,87 (\text{g Ti})}{1 (\text{mol Ti})} = 8,28 \cdot 10^3 \text{ g Ti}$$

En consecuencia, el rendimiento real de titanio obtenido resulta:

$$\text{rendimiento real} = \frac{(\text{rto. teórico}) \cdot (\text{rto. porcentual})}{100} = \frac{8,28 \cdot 10^3 (\text{g Ti}) \cdot 94}{100} = 7,8 \cdot 10^3 \text{ g Ti} = 7,8 \text{ kg Ti}$$

- b) Primero calculamos el rendimiento teórico de la operación global, es decir, la masa de titanio (producto C) que se espera obtener, en la reacción 2, a partir de una masa de TiCl_4 (B), producida a su vez, en la reacción 1, a partir de una masa dada de FeTiO_3 (reactivo A). Para realizar dicho cálculo, seguimos el siguiente esquema:

gramos A $\xrightarrow{\text{masa molar A}}$ moles A $\xrightarrow{\text{coeficientes ecuación 1}}$ moles B $\xrightarrow{\text{coeficientes ecuación 2}}$ moles C $\xrightarrow{\text{masa molar C}}$ gramos C

$$32,0 \cdot 10^3 (\text{g FeTiO}_3) \cdot \frac{1 (\text{mol FeTiO}_3)}{151,72 (\text{g FeTiO}_3)} \cdot \frac{1 (\text{mol TiCl}_4)}{1 (\text{mol FeTiO}_3)} \cdot \frac{1 (\text{mol Ti})}{1 (\text{mol TiCl}_4)} \cdot \frac{47,87 (\text{g Ti})}{1 (\text{mol Ti})} = 1,01 \cdot 10^4 \text{ g Ti}$$

Al aplicar los valores en la expresión del rendimiento porcentual, se obtiene, para el proceso global:

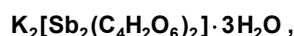
$$\text{rendimiento porcentual} = \frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} \cdot 100 = \frac{7,8 \cdot 10^3 (\text{g Ti})}{1,01 \cdot 10^4 (\text{g Ti})} \cdot 100 = 77\%$$

Igualmente, el rendimiento de la reacción global puede obtenerse multiplicando los rendimientos de todas las etapas de que consta:

$$(0,82) \cdot (0,94) = 0,77$$

DETERMINACIÓN DE FÓRMULAS

5.41 Se cree que Mozart murió envenenado accidentalmente por “tártaro emético”, cuya fórmula es:



que le prescribían sus médicos. Determina la composición centesimal de este compuesto.

La composición centesimal de un compuesto indica los porcentajes en masa de los elementos presentes:

$$\% \text{ elemento} = \frac{\text{masa elemento}}{\text{masa total compuesto}} \cdot 100$$

Teniendo en cuenta las masas atómicas, la masa molar del $\text{K}_2[\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ es:

$$M = 2 \cdot 39,10 \text{ g} + 2 \cdot 121,76 + 8 \cdot 12,01 \text{ g} + 15 \cdot 16,00 \text{ g} + 10 \cdot 1,01 \text{ g} = 667,90 \text{ g}$$

Al aplicar los valores en la expresión anterior, obtenemos:

$$\% \text{ K} = \frac{2 \cdot 39,10}{667,90} \cdot 100 = 11,71\% \text{ K}$$

$$\% \text{ Sb} = \frac{2 \cdot 121,76}{667,90} \cdot 100 = 36,46\% \text{ Sb}$$

$$\% \text{ C} = \frac{8 \cdot 12,01}{667,90} \cdot 100 = 14,39\% \text{ C}$$

$$\% \text{ O} = \frac{15 \cdot 16,00}{667,90} \cdot 100 = 35,93\% \text{ O}$$

$$\% \text{ H} = \frac{10 \cdot 1,01}{667,90} \cdot 100 = 1,51\% \text{ H}$$

5.42 Los árboles necesitan más boro que otras plantas. Olivos viejos de Grecia y España se han revitalizado con boro. Bastan 60 g de octoborato de sodio por año y árbol para aumentar su rendimiento y, además, eliminar insectos parásitos. Determina la fórmula empírica y molecular del octoborato de sodio, sabiendo que su composición centesimal en masa es 13,51% Na, 25,40% B y 61,09% O, y que tiene una masa molar de $340,46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La relación de elementos, expresada en moles, es:

$$\text{Na} \frac{13,51 \text{ (g)}}{22,99 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}} : \text{B} \frac{25,40 \text{ (g)}}{10,81 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}} : \text{O} \frac{61,09 \text{ (g)}}{16,00 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}} \Rightarrow \text{Na}_{0,5876} \text{ (mol)} : \text{B}_{2,350} \text{ (mol)} : \text{O}_{3,818} \text{ (mol)}$$

La fórmula empírica debe expresar esta relación en términos de los números enteros más pequeños posibles. Para ello, dividimos los tres números anteriores por el más pequeño de ellos:

$$\text{Na} \frac{0,5876}{0,5876} : \text{B} \frac{2,350}{0,5876} : \text{O} \frac{3,818}{0,5876} \Rightarrow \text{Na}_1 : \text{B}_4 : \text{O}_{6,5}$$

La relación atómica en términos de los números más pequeños posibles, todos ellos enteros, es decir, la fórmula empírica del octoborato de sodio es, por tanto, $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$.

La fórmula molecular debe ser un múltiplo de la fórmula empírica: $(\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13})_n$. El valor de n puede determinarse a partir de la masa molar:

$$n \cdot (2 \cdot 22,99 + 8 \cdot 10,81 + 13 \cdot 16,00) = 340,46 \Rightarrow n = \frac{340,46}{340,46} = 1$$

Por tanto, la fórmula molecular coincide con la fórmula empírica: $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$

5.43 El plactaxel, que se extrae del árbol *Taxus brevifolia* del Pacífico, se usa contra el cáncer de ovario y de mama, y se comercializa con el nombre de Taxol. Su composición porcentual en masa es: 66,11% C, 6,02% H, 1,64% N, y 26,23% O. Halla su fórmula empírica.

La relación de elementos, expresada en moles, es:

$$\text{C} \frac{66,11 \text{ (g)}}{12,01 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}} : \text{H} \frac{6,02 \text{ (g)}}{1,008 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}} : \text{N} \frac{1,64 \text{ (g)}}{14,01 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}} : \text{O} \frac{26,23 \text{ (g)}}{16,00 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}} \Rightarrow \text{C}_{5,505} \text{ (mol)} : \text{H}_{5,972} \text{ (mol)} : \text{N}_{0,1171} \text{ (mol)} : \text{O}_{1,639} \text{ (mol)}$$

La fórmula empírica debe expresar esta relación en términos de los números enteros más pequeños posibles:

Para determinarla, dividimos los cuatro números anteriores por el más pequeño de ellos:

$$\text{C} \frac{5,505}{0,1171} : \text{H} \frac{5,972}{0,1171} : \text{N} \frac{0,1171}{0,1171} : \text{O} \frac{1,639}{0,1171} \Rightarrow \text{C}_{47} : \text{H}_{51} : \text{N}_1 : \text{O}_{14} \Rightarrow \text{Fórmula empírica del plactaxel: } \text{C}_{47}\text{H}_{51}\text{O}_{14}\text{N}$$

- 5.44 El hidroxocloruro de circonio es, actualmente, el mejor antitranspirante para los desodorantes sólidos. Su composición en masa es: 19,80% Al, 16,74% Zr, 26,02% Cl, 35,23% O y 2,22% H. Halla su fórmula empírica.**

La relación de elementos, expresada en moles, es:

$$\text{Al} \frac{19,80 \text{ (g)}}{26,98 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}} : \text{Zr} \frac{16,74 \text{ (g)}}{91,22 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}} : \text{Cl} \frac{26,02 \text{ (g)}}{35,45 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}} : \text{O} \frac{35,23 \text{ (g)}}{16,00 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}} : \text{H} \frac{2,22 \text{ (g)}}{1,008 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}}$$

$$\text{Al}_{0,7339 \text{ (mol)}} : \text{Zr}_{0,1835 \text{ (mol)}} : \text{Cl}_{0,7340 \text{ (mol)}} : \text{O}_{2,202 \text{ (mol)}} : \text{H}_{2,202 \text{ (mol)}}$$

La fórmula empírica debe expresar esta relación en términos de los números enteros más pequeños posibles. Para determinarla, dividimos los cinco números anteriores por el más pequeño de ellos:

$$\frac{\text{Al}_{0,7339}}{0,1835} : \frac{\text{Zr}_{0,1835}}{0,1835} : \frac{\text{Cl}_{0,7340}}{0,1835} : \frac{\text{O}_{2,202}}{0,1835} : \frac{\text{H}_{2,202}}{0,1835} \Rightarrow \text{Al}_4 : \text{Zr}_1 : \text{Cl}_4 : \text{O}_{12} : \text{H}_{12} \Rightarrow \text{Fórmula empírica: Al}_4\text{ZrCl}_4\text{O}_{12}\text{H}_{12},$$

que suele escribirse como $\text{Al}_4\text{ZrCl}_4(\text{OH})_{12}$.

- 5.45 Las pastillas de “cloro estabilizado” que llevan los aventureros para desinfectar el agua contienen dicloroisocianurato de sodio, que libera ácido hipocloroso al disolverse en agua y cuya composición centesimal en masa es 10,45% Na, 32,23% Cl, 19,11% N, 16,38% C y 21,82% O. Determina su fórmula empírica.**

La relación de elementos, expresada en moles, es:

$$\text{Na} \frac{10,45 \text{ (g)}}{22,99 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}} : \text{Cl} \frac{32,23 \text{ (g)}}{35,45 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}} : \text{N} \frac{19,11 \text{ (g)}}{14,01 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}} : \text{C} \frac{16,38 \text{ (g)}}{12,01 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}} : \text{O} \frac{21,82 \text{ (g)}}{16,00 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}}$$

$$\text{Na}_{0,4545 \text{ (mol)}} : \text{Cl}_{0,9092 \text{ (mol)}} : \text{N}_{1,364 \text{ (mol)}} : \text{C}_{1,364 \text{ (mol)}} : \text{O}_{1,364 \text{ (mol)}}$$

La fórmula empírica debe expresar esta relación en términos de los números enteros más pequeños posibles. Para determinarla, dividimos los cinco números anteriores por el más pequeño de ellos:

$$\frac{\text{Na}_{0,4545}}{0,4545} : \frac{\text{Cl}_{0,9092}}{0,4545} : \frac{\text{N}_{1,364}}{0,4545} : \frac{\text{C}_{1,364}}{0,4545} : \frac{\text{O}_{1,364}}{0,4545} \Rightarrow \text{Na}_1 : \text{Cl}_2 : \text{N}_3 : \text{C}_3 : \text{O}_3 \Rightarrow \text{Fórmula empírica: NaCl}_2\text{N}_3\text{C}_3\text{O}_3$$

- 5.46 El cha-tiao-qui, una preparación de las hojas del Acer Guinnala, se utiliza en medicina tradicional en la provincia de Anhui, en China, para tratar la disentería aguda. La reacción de uno de los ingredientes activos presentes en el cha-tiao-qui con agua produce ácido gálico, un poderoso agente antidisentérico, que contiene C, H y O. Si un químico, para determinar la fórmula molecular del ácido gálico, quema 1,000 g del compuesto en un analizador elemental y obtiene 1,811 g de CO_2 y 0,3172 g de H_2O ,**

a) Determina la fórmula empírica del compuesto.

b) Se halló que la masa molar era de $170,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. ¿Cuál es la fórmula molecular del ácido gálico?

- a) Todo el carbono del CO_2 y todo el hidrógeno del H_2O formados en la combustión proceden del carbono y del hidrógeno presentes en la muestra de ácido gálico (ya que el aire solo aporta oxígeno). Por tanto, la cantidad de C e H contenidos, respectivamente, en los 1,811 g de CO_2 y los 0,3172 g de H_2O formados es:

$$1,811 \text{ (g CO}_2\text{)} \cdot \frac{12,01 \text{ (g C)}}{44,02 \text{ (g CO}_2\text{)}} = 0,4942 \text{ g C} \qquad 0,3172 \text{ (g H}_2\text{O)} \cdot \frac{2 \cdot 1,008 \text{ (g H)}}{18,016 \text{ (g H}_2\text{O)}} = 0,0355 \text{ g H}$$

La masa restante es oxígeno. Así, en 1,000 g de muestra hay:

$$\text{O: } 1,000 \text{ g} - (0,4942 \text{ g} + 0,0355 \text{ g}) = 0,470 \text{ g O}$$

La relación de elementos es: $\text{C} \frac{0,4942 \text{ (g)}}{12,01 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}} : \text{H} \frac{0,0355 \text{ (g)}}{1,008 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}} : \text{O} \frac{0,470 \text{ (g)}}{16,00 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}} \Rightarrow \text{C}_{0,0411 \text{ (mol)}} : \text{H}_{0,0351 \text{ (mol)}} : \text{O}_{0,294 \text{ (mol)}}$

Para determinar la fórmula empírica, dividimos los tres números anteriores por el menor de ellos:

$$\frac{\text{C}_{0,0411}}{0,0294} : \frac{\text{H}_{0,0351}}{0,0294} : \frac{\text{O}_{0,294}}{0,0294} \Rightarrow \text{C}_{1,4} : \text{H}_{1,2} : \text{O}_1$$

Para obtener la relación de números enteros sencillos, multiplicamos los números anteriores por cinco:

$$\text{C}_{1,4} : \text{H}_{1,2} : \text{O}_1 \Rightarrow \text{C}_7 : \text{H}_6 : \text{O}_5 \Rightarrow \text{Fórmula empírica del ácido gálico: C}_7\text{H}_6\text{O}_5$$

- b) La fórmula molecular es un múltiplo de la fórmula empírica: $(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5)_n$. A partir de la masa molar hallamos n:

$$n \cdot (7 \cdot 12,01 + 6 \cdot 1,008 + 5 \cdot 16,00) = 170,12 \Rightarrow n = \frac{170,12}{170,12} = 1 \Rightarrow \text{Fórmula molecular: C}_7\text{H}_6\text{O}_5$$

- 5.47** La química del rutenio es muy interesante. Un material de partida para los estudios de este elemento es la sal hidratada $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Al calentar 1,056 g de este hidrato hasta expulsar toda el agua, se obtienen 0,838 g de compuesto anhidro. Halla la fórmula de la sal hidratada.

La cantidad de agua presente en la masa dada de la sal hidratada es:

$$1,056 \text{ g} - 0,838 \text{ g} = 0,218 \text{ g}$$

Es decir, la sal hidratada contiene 0,218 g de agua por cada 0,838 g de RuCl_3 . Por tanto, la relación de RuCl_3 a H_2O en la sal hidratada es:

$$(\text{RuCl}_3)_{0,838 \text{ (g)}} : (\text{H}_2\text{O})_{0,218 \text{ (g)}}$$

La relación de moles de agua en la sal hidratada a moles de RuCl_3 resulta:

$$(\text{RuCl}_3)_{\frac{0,838 \text{ (g)}}{207,42 \text{ (g mol}^{-1})}} : (\text{H}_2\text{O})_{\frac{0,218 \text{ (g)}}{18,016 \text{ (g mol}^{-1})}} \Rightarrow (\text{RuCl}_3)_{0,00404 \text{ (mol)}} : (\text{H}_2\text{O})_{0,0121 \text{ (mol)}}$$

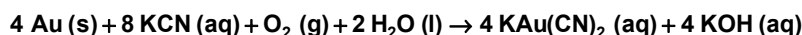
Expresada con los números enteros más sencillos, dicha relación es:

$$(\text{RuCl}_3)_{\frac{0,00404}{0,00404}} : (\text{H}_2\text{O})_{\frac{0,0121}{0,00404}} \Rightarrow (\text{RuCl}_3)_{1 \text{ (mol)}} : (\text{H}_2\text{O})_{3 \text{ (mol)}}$$

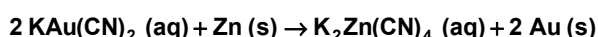
Por tanto, la fórmula de la sal hidratada es: $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

PROBLEMAS DE SÍNTESIS

- 5.48** El oro puede recuperarse de las rocas auríferas, disolviéndolo con KCN (aq) en presencia de aire:



Una vez disuelto, el oro se puede precipitar como metal, utilizando cinc, de acuerdo con la ecuación:



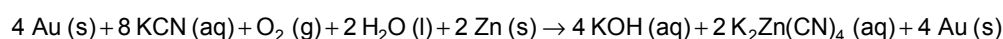
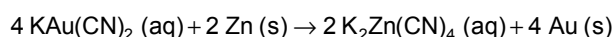
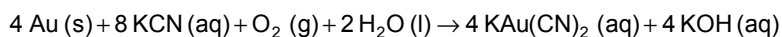
Partiendo de 1500 kg de roca con un 0,021% de oro,

- a) ¿Cuántos litros de KCN 0,076 mol L⁻¹ se necesitan para extraer todo el oro?
 b) Calcula los kg de cinc metálico necesarios para recuperar todo el oro extraído como KAu(CN)_2 (aq).
- a) Se trata de calcular el volumen de una disolución de KCN (reactivo B) que reacciona con una masa dada de oro (reactivo A). En este tipo de problemas se sigue el esquema:

$$\text{gramos A} \xrightarrow{\text{masa molar A}} \text{moles A} \xrightarrow{\text{coeficientes ecuación 1}} \text{moles B} \xrightarrow{\text{concentración molar disol. B}} \text{Volumen disolución B}$$

$$1,5 \cdot 10^6 \text{ (g roca)} \cdot \frac{0,021 \text{ (g Au)}}{100 \text{ (g roca)}} \cdot \frac{1 \text{ (mol Au)}}{196,97 \text{ (g Au)}} \cdot \frac{8 \text{ (mol KCN)}}{4 \text{ (mol Au)}} \cdot \frac{1 \text{ (L disolución)}}{0,76 \text{ (mol KCN)}} = 42 \text{ L disolución}$$

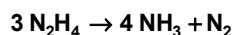
- b) Sumando la primera reacción dada con la segunda multiplicada por dos, resulta la ecuación global:



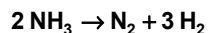
De acuerdo con la estequiometría de esta reacción global, la cantidad de cinc necesaria para recuperar todo el oro presente en la roca es:

$$1,5 \cdot 10^6 \text{ (g roca)} \cdot \frac{0,021 \text{ (g Au)}}{100 \text{ (g roca)}} \cdot \frac{1 \text{ (mol Au)}}{196,97 \text{ (g Au)}} \cdot \frac{2 \text{ (mol Zn)}}{4 \text{ (mol Au)}} \cdot \frac{65,41 \text{ (g Zn)}}{1 \text{ (mol Zn)}} = 52 \text{ g Zn} = 0,052 \text{ kg Zn}$$

- 5.49 En marzo de 2002, la Agencia Espacial Europea lanzó el Envisat, un satélite de observación de la Tierra. El módulo de propulsión consta de cuatro tanques con una capacidad para combustible de 300 kg de hidracina (N_2H_4). Su descomposición catalítica es:



Alrededor de dos quintas partes del amoníaco se descompone mediante la reacción química:



Los tres gases (NH_3 , N_2 y H_2) son expulsados para producir el empuje. Si se inyectan 6,00 kg de N_2H_4 , calcula la masa de NH_3 , N_2 y H_2 expulsada al espacio.

A partir de 6,00 kg de N_2H_4 , la cantidad de masa de amoníaco (NH_3) formada es:

$$6,00 \cdot 10^3 \text{ (g N}_2\text{H}_4) \cdot \frac{1 \text{ (mol N}_2\text{H}_4)}{32,06 \text{ (g N}_2\text{H}_4)} \cdot \frac{4 \text{ (mol NH}_3)}{3 \text{ (mol N}_2\text{H}_4)} \cdot \frac{17,04 \text{ (g NH}_3)}{1 \text{ (mol NH}_3)} = 4,25 \cdot 10^3 \text{ g NH}_3 = 4,25 \text{ kg NH}_3$$

Por la ley de conservación de la masa, de N_2 se habrán formado:

$$6,00 \text{ kg} - 4,25 \text{ kg} = 1,75 \text{ kg N}_2$$

Como dos quintas partes del NH_3 formado se descomponen (en N_2 y H_2), de NH_3 quedará:

$$\left(1 - \frac{2}{5}\right) \cdot 4,25 \text{ (kg)} = 2,55 \text{ kg NH}_3$$

El NH_3 que se descompone es:

$$\frac{2}{5} \cdot 4,25 \text{ (kg)} = 1,70 \text{ kg NH}_3$$

Esta cantidad produce:

$$1,70 \cdot 10^3 \text{ (g NH}_3) \cdot \frac{1 \text{ (mol NH}_3)}{17,04 \text{ (g NH}_3)} \cdot \frac{1 \text{ (mol N}_2)}{2 \text{ (mol NH}_3)} \cdot \frac{28,02 \text{ (g N}_2)}{1 \text{ (mol N}_2)} = 1,40 \cdot 10^3 \text{ g N}_2 = 1,40 \text{ kg N}_2$$

La cantidad de N_2 total es la suma del que procede de la descomposición de la hidracina y el que procede de la descomposición del amoníaco:

$$1,75 \text{ kg} + 1,40 \text{ kg} = 3,15 \text{ kg N}_2$$

Por el principio de conservación de la masa, los 1,70 kg de NH_3 habrán formado de H_2 :

$$1,70 \text{ kg} - 1,40 \text{ kg} = 0,30 \text{ kg H}_2$$

6 Termodinámica

- Discute la veracidad de las siguientes afirmaciones.
 - Todas las reacciones químicas exotérmicas son espontáneas.
 - En la sublimación, la entropía aumenta, lo que favorece la espontaneidad del proceso.
 - Cuando ΔG es negativo y su valor absoluto muy elevado la reacción es espontánea y muy rápida.
 - Al modificar el mecanismo de una reacción, se varía la energía (ΔH) intercambiada en el proceso.
 - En una reacción química endotérmica la energía de los productos es mayor que la de los reactivos.

- La combustión del etanol desprende 1367 kJ mol^{-1} .
 - Escribe y ajusta la correspondiente ecuación termoquímica.
 - Calcula el calor intercambiado si, en condiciones estándar, se gastaron 122,18 L de oxígeno molecular.
 - Si el rendimiento de la reacción fuese menor del 100%, ¿variaría la energía intercambiada?

- Para el cloruro de amonio:
 - calcula su entalpía de formación a partir de sus elementos en estado gaseoso.
 - indica si el proceso será exotérmico o endotérmico.
 - ¿Cómo será el proceso inverso?

Datos. $1/2 \text{ N}_2 (\text{g}) + 3/2 \text{ H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{NH}_3 (\text{g}); \Delta H^\circ = -46,2 \text{ kJ};$
 $1/2 \text{ H}_2 (\text{g}) + 1/2 \text{ Cl}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{HCl} (\text{g}); \Delta H^\circ = -92,3 \text{ kJ};$
 $\text{HCl} (\text{g}) + \text{NH}_3 (\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} (\text{s}); \Delta H^\circ = -175,9 \text{ kJ}.$

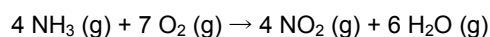
- En una reacción, $\Delta H^\circ = 1310 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $\Delta S^\circ = 300 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Determina si la reacción será espontánea por encima o por debajo de la temperatura ambiente. ¿A qué temperatura se alcanzará el equilibrio?

- ¿Cómo variará la entropía en los siguientes procesos?
 - Solidificación del agua.
 - Evaporación del alcohol propílico.
 - Sublimación de la cafeína.
 - Precipitación del nitrato de plata a partir de una disolución de sus iones.
 - Descomposición del pentacloruro de fósforo (g) en tricloruro de fósforo (g) y cloro (g).

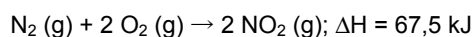
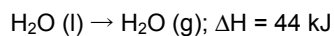
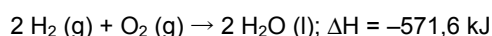
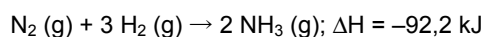
6. La descomposición de 2 mol de monóxido de mercurio (sólido) en sus elementos necesita, en condiciones estándar, un aporte energético de 181,6 kJ.
- Escribe y ajusta la ecuación termoquímica, indicando cómo es el proceso desde el punto de vista energético.
 - Calcula el calor necesario para descomponer 50 g del óxido.
 - Determina el volumen de oxígeno generado al suministrar 418 kJ al óxido de mercurio (II). ¿Cuál sería el volumen de aire, si este posee un 21% de oxígeno?
- Dato. $M(\text{HgO}) = 217 \text{ g mol}^{-1}$.

7. Para el proceso de fusión del hielo a 0°C , $\Delta H = 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\Delta S = 22 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Calcula la variación de energía libre de Gibbs a 1°C . ¿Es espontánea la fusión a esa temperatura? ¿Y a -1°C ? (Tomar $0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$).

8. Dada la reacción de oxidación del amoníaco:

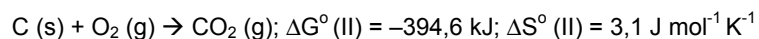
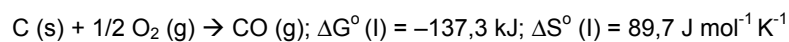


- a) calcula la entalpía de la reacción empleando el resto de las ecuaciones termoquímicas dadas:



- b) De los anteriores procesos, indica cuáles son exotérmicos y cuáles endotérmicos.

9. Dadas las reacciones de oxidación del monóxido de carbono hasta el dióxido:



calcula e interpreta los valores de ΔG e ΔS , e indica cuánto valdrá la variación de entalpía a 298 K .

Solucionario

1. Las respuestas son las siguientes:

- Falso. Será espontánea si $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ es negativo. Si, por ejemplo, la entalpía es positiva (proceso endotérmico) y el término $T\Delta S$ es mayor que esta, la energía libre de Gibbs será negativa.
- Verdadero. En la sublimación (paso de sólido a gas), la entropía aumenta al pasar a un estado más desordenado, lo que favorece que la energía libre de Gibbs sea negativa (espontaneidad).
- Falso. Es cierto que la reacción es espontánea transcurrido el tiempo suficiente, lo que no significa que sea rápida. El estudio de la velocidad de reacción corre a cargo de la cinetoquímica.
- Falso. La entalpía es una función de estado y como tal depende únicamente del estado inicial (reactivos) y final (productos) y no del camino seguido (ley de Hess).
- Verdadero. Como $\Delta H = \sum H_{\text{productos}} - \sum H_{\text{reactivos}}$, la reacción será endotérmica si $H_{\text{productos}}$ es mayor que $H_{\text{reactivos}}$, ya que así la variación de entalpía es positiva (se absorbe calor).

2. Para la reacción de combustión del etanol:

- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{l}) + 3 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{CO}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O} (\text{l}); \Delta H^\circ = -1367 \text{ kJ}$
- Dado que el oxígeno es un gas, emplearemos la ecuación de Clapeyron ($pV = nRT$) para calcular los moles. Como las condiciones son las estándar (25 °C y 1 atm) tenemos:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1(\text{atm}) \cdot 122,18 (\text{L})}{0,082 (\text{atm L mol}^{-1} \text{K}^{-1}) \cdot 298 (\text{K})} = 5 \text{ mol oxígeno}$$

A partir de la ecuación termoquímica:

$$Q_{\text{intercambiado}} = -\frac{1367 (\text{kJ})}{3 (\text{mol})} \cdot 5 (\text{mol}) = -2278,3 \text{ kJ}$$

El signo es negativo porque la reacción es exotérmica.

- Sí, ya que la energía (entalpía) es proporcional a la cantidad de producto obtenido.

3. Para el cloruro de amonio:

- (I) $1/2 \text{N}_2 (\text{g}) + 1/2 \text{Cl}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} (\text{s}); \Delta H^\circ (\text{I}) = ?$
 (II) $1/2 \text{N}_2 (\text{g}) + 3/2 \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{NH}_3 (\text{g}); \Delta H^\circ (\text{II}) = -46,2 \text{ kJ}$
 (III) $1/2 \text{H}_2 (\text{g}) + 1/2 \text{Cl}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{HCl} (\text{g}); \Delta H^\circ (\text{III}) = -92,3 \text{ kJ}$
 (IV) $\text{HCl} (\text{g}) + \text{NH}_3 (\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} (\text{s}); \Delta H^\circ (\text{IV}) = -175,9 \text{ kJ}$

De la ley de Hess se deduce que: $\text{I} = \text{II} + \text{III} + \text{IV} \Rightarrow 1/2 \text{N}_2 (\text{g}) + 1/2 \text{Cl}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} (\text{s})$

$$\Delta H^\circ (\text{I}) = \Delta H^\circ (\text{II}) + \Delta H^\circ (\text{III}) + \Delta H^\circ (\text{IV}) = -46,2 - 92,3 - 175,9 = -314,4 \text{ kJ}$$

- La reacción es exotérmica, ya que se desprende energía mediante calor ($\Delta H < 0$).
- La reacción inversa sería endotérmica, ya que la variación de entalpía es de +314,4 kJ.

4. La reacción será espontánea si $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Si $\Delta G < 0$. Así, a la temperatura ambiente de 25 °C = 298K:

$$\Delta G = 1310 (\text{kcal}) - 298 (\text{K}) \cdot 0,3 (\text{kcal K}^{-1}) = 1220,6 \text{ kcal}$$

Por tanto, la reacción no será espontánea. El equilibrio se alcanzará cuando:

$$\Delta G = 0 = 1310 (\text{kcal}) - T \cdot 0,3 (\text{kcal/K}) \Rightarrow T = 4366,7 \text{ K}$$

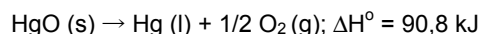
5. La variación de entropía será:

- Como $S_{\text{sólido}} < S_{\text{líquido}}$, en el proceso de solidificación la entropía disminuye ($\Delta S < 0$).
- Al pasar de líquido a gas (evaporación) la entropía aumenta ($\Delta S > 0$), ya que $S_{\text{gas}} > S_{\text{líquido}}$.
- En el paso de sólido a gas (sublimación) la entropía aumenta considerablemente, ya que se pasa del estado más ordenado (sólido, de menor S) al más desordenado (gas, de mayor S).
- La entropía disminuye, ya que la disolución es un estado más desordenado que el sólido.
- Como el número de moles gaseosos es mayor en los productos que en los reactivos, la entropía aumenta.

6. Para la descomposición del monóxido de mercurio:

a) La reacción será endotérmica porque se aporta energía al sistema:

$$E_{\text{absorbida}} = 181,6/2 \text{ (kJ mol}^{-1} \text{ de HgO)} \cdot 1 \text{ (mol HgO)} = 90,8 \text{ kJ}$$



b) $\frac{90,8 \text{ (kJ)}}{1 \text{ (mol HgO)}} \cdot \frac{1 \text{ (mol HgO)}}{217 \text{ (g HgO)}} \cdot 50 \text{ (g HgO)} = 20,9 \text{ kJ}$

c) $n(\text{HgO}) = 418 \text{ (kJ)} \cdot \frac{1 \text{ (mol HgO)}}{90,8 \text{ (kJ)}} = 4,6 \text{ mol HgO}$

De la reacción se deduce que: $n(\text{O}_2) = 4,6 \text{ (mol HgO)} \cdot \frac{0,5 \text{ (mol O}_2\text{)}}{1 \text{ (mol HgO)}} = 2,3 \text{ mol O}_2$.

Como se trata de un gas, empleamos la ecuación de Clapeyron: $pV = nRT$, donde $T = 298 \text{ K}$ y $p = 1 \text{ atm}$:

$$V = \frac{2,3 \text{ (mol)} \cdot 0,082 \text{ (atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \cdot 298 \text{ (K)}}{1 \text{ (atm)}} = 56,2 \text{ L oxígeno}$$

Dado que el aire posee un 21% de este gas:

$$V(\text{aire}) = \frac{56,2}{0,21} = 276,6 \text{ L aire}$$

7. Para que una reacción sea espontánea, ΔG debe ser positivo. Como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$:

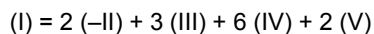
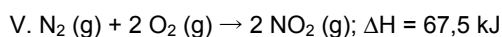
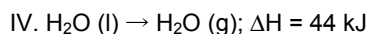
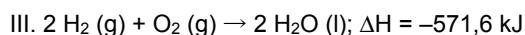
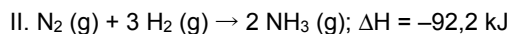
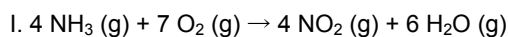
$$\Delta G (1^\circ\text{C}) = 6 \text{ (kJ)} - 274,15 \text{ (K)} \cdot 22 \cdot 10^{-3} \text{ (kJ K}^{-1}) = -0,0313 \text{ kJ} = -31,3 \text{ J}$$

El proceso será espontáneo a la temperatura de -1°C .

$$\Delta G (-1^\circ\text{C}) = 6 \text{ (kJ)} - 272,15 \text{ (K)} \cdot 22 \cdot 10^{-3} \text{ (kJ K}^{-1}) = 0,0127 \text{ kJ} = 12,7 \text{ J} > 0 \Rightarrow \text{No espontáneo}$$

8. Para el cloruro de amonio:

a) Para calcular la entalpía de la reacción considerada empleamos la ley de Hess:



$$\Delta H (\text{I}) = -2 \Delta H (\text{II}) + 3 \Delta H (\text{III}) + 6 \Delta H (\text{IV}) + 2 \Delta H (\text{V}) = -1131,4 \text{ kJ}$$

b) Las reacciones I, II y III son exotérmicas, ya que la variación de entalpía es negativa, mientras que los procesos IV y V son endotérmicos, debido a que la variación es positiva.

9. En la oxidación del carbono:

a) $\text{CO (g)} + 1/2 \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{ (g); } \Delta G^\circ = ?$

Dado que la energía libre de Gibbs y la entropía son funciones de estado, su valor depende únicamente de los estados inicial y final.

$$\Delta G_{\text{reacción}}^\circ = \sum \Delta G_{\text{productos}}^\circ - \sum \Delta G_{\text{reactivos}}^\circ = -394,6 \text{ (kJ)} - (-137,3) \text{ (kJ)} = -257,3 \text{ kJ (reacción espontánea)}$$

$$\Delta S_{\text{reacción}}^\circ = \sum \Delta S_{\text{productos}}^\circ - \sum \Delta S_{\text{reactivos}}^\circ = 3,1 \text{ (J K}^{-1}) - 89,7 \text{ (J K}^{-1}) = -86,6 \text{ J K}^{-1}$$

b) $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \Rightarrow \Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T \Delta S^\circ = 257,3 \text{ (kJ)} + 298 \text{ (K)} \cdot (-86,6 \cdot 10^{-3}) \text{ (kJ K}^{-1}) = 231,5 \text{ kJ (reacción endotérmica)}$

6

Termodinámica

EJERCICIOS PROPUESTOS

- 6.1 Calcula la variación de energía interna de un sistema que cede 24 J en forma de calor y realiza sobre el entorno un trabajo de 60 J.

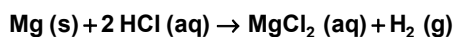
Según el primer principio de la Termodinámica: $\Delta U = Q + W = -24 \text{ (J)} - 60 \text{ (J)} = -84 \text{ J}$

- 6.2 Determina la cantidad de calor necesaria para aumentar 30 °C la temperatura de 2,0 mol de moléculas de agua líquida.

Dato. $C_m [\text{H}_2\text{O(l)}] = 75,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$Q = m c_m \Delta T = 2,0 \text{ (mol)} \cdot 75,3 \text{ (JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \cdot 30 \text{ (K)} = -4518 \text{ J} = -4,52 \cdot 10^3 \text{ J}$$

- 6.3 La reacción



se lleva a cabo en un erlenmeyer cerrado unido por un tubo a una jeringa, cuyo émbolo puede desplazarse libremente. Se hacen reaccionar 1,21 g de Mg y 50 cm³ de HCl 2 mol L⁻¹ a 25 °C. La presión atmosférica es de 101,3 kPa. El calor liberado durante la reacción es de -23,3 kJ. Calcula el trabajo de expansión del hidrógeno producido, la variación de entalpía del sistema reaccionante y la variación de energía interna.

Nota. Calcula el volumen de hidrógeno obtenido a partir de la cantidad consumida del reactivo limitante utilizando la ley de los gases ideales. $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Los moles iniciales de cada reactivo son:

$$n_{\text{Mg}} = \frac{m}{M_m} = \frac{1,21 \text{ (g de Mg)}}{24,3 \text{ (g mol}^{-1})} = 0,0498 = 4,98 \cdot 10^{-2} \text{ mol de Mg}$$

$$n_{\text{HCl}} = V c = 50 \text{ (cm}^3) \cdot 10^{-3} \text{ (L cm}^{-3}) \cdot 2 \text{ (mol L}^{-1}) = 0,1 \text{ mol de HCl}$$

Según la estequiometría de la reacción, el reactivo limitante es el Mg, del que se consumen $4,98 \cdot 10^{-2}$ moles y produce los mismos de H₂. A partir de la ecuación de los gases ideales, el volumen obtenido de este gas es:

$$p \Delta V = \Delta n R T \Rightarrow \Delta V = \frac{\Delta n R T}{p} = \frac{4,98 \cdot 10^{-2} \text{ (mol)} \cdot 8,31 \text{ (JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \cdot 298 \text{ (K)}}{101,3 \cdot 10^3 \text{ (Pa)}} = 1,22 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

Así pues, el trabajo de expansión: $W_{\text{exp}} = -p \Delta V = -101,3 \cdot 10^3 \text{ (Pa)} \cdot 1,22 \cdot 10^{-3} \text{ (mol}^3) = -123,3 \text{ J} = -0,123 \text{ kJ}$

La variación de entalpía: $Q_p = \Delta H = -23,3 \text{ kJ}$

La variación de energía interna: $\Delta U = Q_p + W_{\text{exp}} = -23,3 \text{ (kJ)} - 0,124 \text{ (kJ)} = -23,4 \text{ kJ}$

- 6.4 La variación de energía interna de la reacción $2 \text{O}_3 \text{ (g)} \rightarrow 3 \text{O}_2 \text{ (g)}$ a 25 °C y 10⁵ Pa es $\Delta U_m = -287,9 \text{ kJ mol}^{-1}$. Calcula el valor de ΔH_m de la reacción.

$$\Delta H_m = \Delta U_m + \Delta n_{\text{gases}} R T = -287,9 \text{ (kJ mol}^{-1}) + (3 - 2) \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ (kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 298 \text{ (K)} = -285,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

6.5 En una tabla de datos se lee que la entalpía de combustión del azufre rómbico es $\Delta H_{c,m}^0(298\text{ K}) = -296,9\text{ kJ mol}^{-1}$. Explica el significado de los símbolos:

- | | | |
|---------------------------|--------------------------|-------------------------|
| a) ΔH | c) m | e) kJ mol^{-1} |
| b) c | d) (°) | |
| a) Variación de entalpía. | c) Molar. | e) Kilojulios por mol. |
| b) Combustión. | d) Condiciones estándar. | |

6.6 La variación de entalpía estándar molar de la reacción $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ es $-287,5\text{ kJ mol}^{-1}$. ¿Cuál es la variación de entalpía estándar de la reacción escrita en la forma: $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$?

$$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}); \quad \Delta H_m^0 = -287,5\text{ kJ mol}^{-1}$$

$$2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}); \quad \Delta H_m^0 = 2(\text{mol}) \cdot (-287,5)(\text{kJ mol}^{-1}) = -575\text{ kJ}$$

6.7 ¿Cuáles de las siguientes sustancias tienen una entalpía estándar de formación igual a cero? Explica por qué.

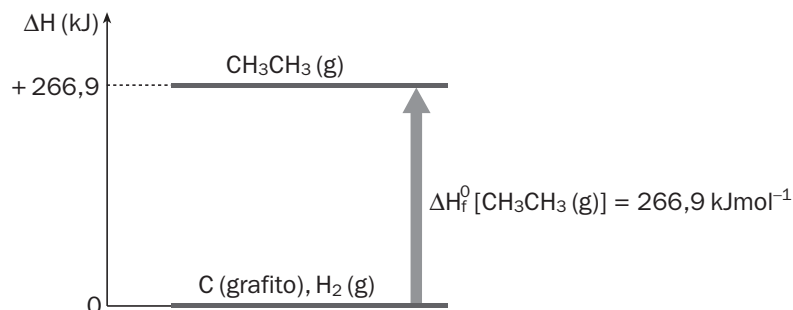
- | | | |
|---|--|--------------------------------|
| a) $\text{H}_2(\text{g})$ | c) $\text{O}_2(\text{g})$ | e) $\text{Hg}(\text{g})$ |
| b) $\text{H}(\text{g})$ | d) $\text{O}_3(\text{g})$ | f) $\text{C}(\text{diamante})$ |
| a) $\Delta H_f^0[\text{H}_2(\text{g})] = 0$ | e) $\Delta H_f^0[\text{Hg}(\text{g})] > 0$ | |
| b) $\Delta H_f^0[\text{H}(\text{g})] > 0$ | d) $\Delta H_f^0[\text{O}_3(\text{g})] > 0$ | |
| c) $\Delta H_f^0[\text{O}_2(\text{g})] = 0$ | f) $\Delta H_f^0[\text{C}(\text{diamante})] > 0$ | |

La entalpía de formación de cualquier elemento en su forma más estable en estado estándar es 0. Es el caso de $\text{H}_2(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$.

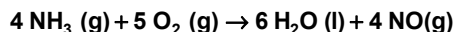
6.8 La entalpía estándar de formación del etano, $\text{CH}_3\text{CH}_3(\text{g})$, es $+226,9\text{ kJ mol}^{-1}$.

- a) Escribe la ecuación de la reacción de formación del etano a partir de sus elementos.
 b) Representa, en un diagrama de niveles de entalpía, la entalpía de formación del etano.

- a) $2\text{C}(\text{grafito}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3(\text{g}) \quad \Delta H_f^0 = +226,9\text{ kJ mol}^{-1}$
 b) El diagrama de niveles de entalpías será:



6.9 Calcula la entalpía estándar de la reacción:

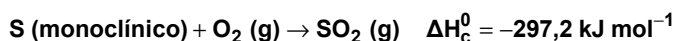
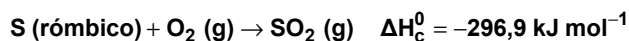


Datos. $\Delta H_m^0 [\text{NH}_3 (\text{g})] = -46,1 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_m^0 [\text{H}_2\text{O} (\text{l})] = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_m^0 [\text{NO} (\text{g})] = +90,3 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$\Delta H_m^0 = \sum \Delta H_f^0 (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0 (\text{reactivos}) = [6\Delta H_f^0 [\text{H}_2\text{O} (\text{l})] + 4\Delta H_f^0 [\text{NO} (\text{g})]] - [4\Delta H_f^0 [\text{NH}_3 (\text{g})] + 5\Delta H_f^0 [\text{O}_2 (\text{g})]]$$

$$\Delta H_m^0 = [6 \cdot (-285,8) + 4 \cdot 90,3] - [4 \cdot (-46,1) + 5 \cdot 0] = (-1715 + 361,2) - (-184,4) = -1169 \text{ kJ mol}^{-1}$$

6.10 Las entalpías de combustión de las formas alotrópicas del azufre son:

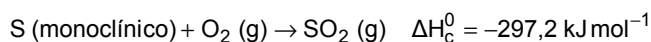
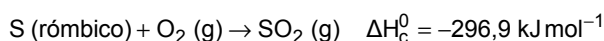


a) Calcula la entalpía estándar de la reacción: $\text{S}_{\text{r} \acute{\text{ombico}}} \rightarrow \text{S}_{\text{monocl} \acute{\text{nico}}}$

b) ¿Cuál es la forma más estable del azufre?

c) Dibuja el diagrama de niveles de entalpía correspondiente.

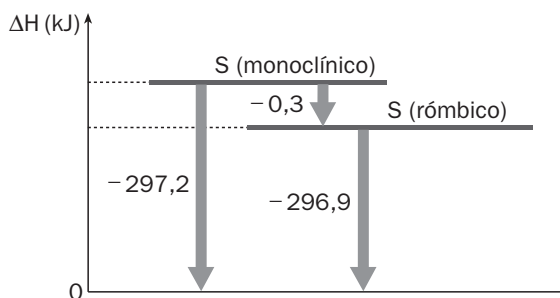
a) Utilizando la ley de Hess:



$$\text{S (r} \acute{\text{ombico)}} \rightarrow \text{S (monocl} \acute{\text{nico)}}; \Delta H_m^0 = \Delta H_c^0 [\text{S}_{\text{r} \acute{\text{ombico}}}] - \Delta H_c^0 [\text{S}_{\text{monocl} \acute{\text{nico}}}] = -296,9 - (-297,2) = 0,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

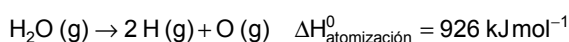
b) La forma más estable, energéticamente, es el S (rómbo).

c) El diagrama de niveles de entalpías será:



6.11 La entalpía estándar de atomización de la molécula de agua es de 926 kJ mol^{-1} . Escribe la ecuación de la reacción de atomización del agua y calcula la entalpía de disociación del enlace O-H.

La ecuación de la reacción de atomización es:



Por tanto, la fórmula desarrollada del agua es H-O-H:

$$\Delta H_d^0 (\text{O-H}) = \frac{\Delta H_{\text{atom}}^0}{2} = \frac{926 (\text{kJ mol}^{-1})}{2} = 463 \text{ kJ mol}^{-1}$$

6.12 Sin consultar la tabla de entalpías de enlace, predice qué enlace es más fuerte en cada uno de los pares siguientes:

- | | |
|----------------|--------------|
| a) C–Cl o C–Br | d) C–C o O–O |
| b) C=C o C–C | e) H–H o O–O |
| c) H–Cl o H–I | |

- a) $\Delta H_d^0(\text{C–Cl}) > \Delta H_d^0(\text{C–Br})$ porque el átomo de Cl es más pequeño que el de Br y, por tanto, la longitud de enlace, C–Cl, es menor, y el enlace, más fuerte.
- b) $\Delta H_d^0(\text{C}=\text{C}) > \Delta H_d^0(\text{C–C})$ porque, entre los mismos átomos, el enlace doble es más fuerte que el sencillo.
- c) $\Delta H_d^0(\text{H–Cl}) > \Delta H_d^0(\text{H–I})$ porque el átomo de Cl es más pequeño que el de I y, por tanto, la longitud de enlace, H–Cl, es menor, y el enlace, más fuerte.
- d) $\Delta H_d^0(\text{C–C}) > \Delta H_d^0(\text{O–O})$. Los átomos de oxígeno son más electronegativos y los electrones de enlace O–O se ven más atraídos hacia sus correspondientes átomos que los del enlace C–C, por ello este enlace es más débil que aquel.
- e) $\Delta H_d^0(\text{H–H}) > \Delta H_d^0(\text{O–O})$ porque los átomos de H son más pequeños que los de O y, por tanto, la longitud de enlace, H–H, es menor, y el enlace, más fuerte.

6.13 Predice y justifica cuál de las siguientes sustancias tendrá mayor entropía molar.

- | | |
|--|--|
| a) $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ o $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ | c) C (diamante) o C (grafito) |
| b) $\text{CO}_2(\text{g})$ o $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$ | d) $\text{H}_2(\text{g})$ o $\text{N}_2(\text{g})$ |

- a) $S_m[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] > S_m[\text{H}_2\text{O}(\text{l})]$. Una sustancia en estado gaseoso presenta siempre mayor desorden molecular que en estado líquido, y por ello, su entropía es mayor.
- b) $S_m[\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})] > S_m[\text{CO}_2(\text{g})]$. La molécula de C_3H_8 tiene mayor número de átomos que la de CO_2 , por lo que es más compleja y presenta mayor desorden, y por tanto, mayor entropía.
- c) $S_m[\text{C}(\text{grafito})] > S_m[\text{C}(\text{diamante})]$. En el grafito, el carbono se presenta con geometría sp^2 componiendo hexágonos que se unen en dos direcciones formando láminas, mientras que en el diamante lo hacen en las tres direcciones del espacio, con geometría sp^3 . Los enlaces entre átomos de C situados en capas adyacentes del grafito son más débiles que los enlaces C–C del diamante.
- d) $S_m[\text{H}_2(\text{g})] > S_m[\text{N}_2(\text{g})]$. Ambas sustancias son gaseosas y tienen igual número de átomos. Tendrá mayor desorden y, por tanto, mayor entropía aquella que presente fuerzas intermoleculares más débiles. Como ambas son apolares, la unión más débil corresponde a la molécula de menor masa, es decir, al H_2 .

6.14 Predice el signo de ΔS_m^0 de cada una de las siguientes reacciones.

- a) $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$
- b) $\text{Ca}(\text{s}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s})$
- c) $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- d) $\text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$

- a) $\Delta S_m^0 < 0$, pues disminuye el número de moléculas gaseosas ($\Delta v_{\text{gas}} = v_{\text{gas}(\text{prod.})} - v_{\text{gas}(\text{react.})} = 2 - 4 = -2$)
- b) $\Delta S_m^0 < 0$, pues disminuye el número de moléculas gaseosas ($\Delta v_{\text{gas}} = v_{\text{gas}(\text{prod.})} - v_{\text{gas}(\text{react.})} = 0 - \frac{1}{2} = -\frac{1}{2}$)
- c) $\Delta S_m^0 > 0$, pues aumenta el número de moléculas gaseosas ($\Delta v_{\text{gas}} = v_{\text{gas}(\text{prod.})} - v_{\text{gas}(\text{react.})} = 1 - 0 = 1$)
- d) $\Delta S_m^0 < 0$, pues disminuye el número de moléculas gaseosas ($\Delta v_{\text{gas}} = v_{\text{gas}(\text{prod.})} - v_{\text{gas}(\text{react.})} = 2 - 3 = -1$)

6.15 El carbonato de magnesio se descompone cuando se calienta de acuerdo con la ecuación:



La entalpía estándar de la reacción es $\Delta H_m^0 = +100,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, y la entropía estándar es $\Delta S_m^0 = 174,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ a 298 K.

- Calcula la energía libre de Gibbs de la reacción a 298 K.
- Predice si la reacción será espontánea en condiciones estándar y a 298 K.
- ¿A qué temperatura la reacción es espontánea en condiciones estándar?

a) $\Delta G_m^0 = \Delta H_m^0 - T\Delta S_m^0 = 100,3 (\text{kJ mol}^{-1}) - 298 (\text{K}) \cdot 174,8 \cdot 10^{-3} (\text{kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = +48,2 \text{ kJ mol}^{-1}$

b) La reacción no es espontánea a 298 K, puesto que $\Delta G_m^0 > 0$.

c) La reacción es espontánea a partir de la temperatura de equilibrio, donde $\Delta G_m^0 = 0$, es decir,

$$\Delta H_m^0 - T_{\text{eq}}\Delta S_m^0 = 0 \Rightarrow T_{\text{eq}} = \frac{\Delta H_m^0}{\Delta S_m^0} = \frac{100,3 (\text{kJ mol}^{-1})}{174,8 \cdot 10^{-3} (\text{kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1})} = 574 \text{ K} . \text{ A } T > T_{\text{eq}} \Rightarrow \Delta G_m^0 < 0 \text{ (espontáneo)}$$

6.16 La gráfica de la variación del CO₂ muestra una línea en zigzag.

- ¿A qué crees que es debido?
- ¿Por qué no sería adecuado realizar estas medidas en el centro de una ciudad?

a) Las oscilaciones anuales de CO₂ (g) en la atmósfera son debidas a que en primavera y verano aumenta la masa forestal y de cultivo y, por tanto, disminuye el CO₂ en la atmósfera debido a la mayor actividad fotosintética. Además, es mayor el número de horas de luz.

b) Porque las emisiones de CO₂ de los vehículos y de las calefacciones e industrias darían unos datos de concentración superior a la media.

6.17 ¿Cuáles son las causas que hacen difícil la predicción del cambio climático, lo que se traduce en predicciones de la variación de la temperatura a finales del siglo XXI que se mueven en la horquilla de 1,4 a 6 °C?

Las principales dificultades para predecir el posible cambio climático vienen dadas por las numerosas variables que intervienen en el del sistema climático, el insuficiente conocimiento de muchos procesos que tienen lugar en la atmósfera y la diversidad de escenarios de emisiones que dependen de cómo evolucione la población mundial como, por ejemplo, el consumo de combustibles fósiles y otras materias primas.

6.18 Busca información sobre los métodos que se han sugerido para retirar de la atmósfera CO₂ y los problemas que ello pueda originar.

Actualmente, la tierra y los océanos absorben la mitad del dióxido de carbono producido por la actividad humana, que en su mayor parte procede de la quema de combustibles fósiles. Algunos científicos han sugerido que continuarán absorbiendo más y más CO₂ a medida que las emisiones aumenten, haciendo que las plantas se desarrollen más y los océanos florezcan con mayor vitalidad.

Sin embargo, hay estudios que indican que la "biosfera que respira" puede absorber carbono solo con una rapidez limitada. Más allá de cierto punto, el planeta no podrá seguir el ritmo de las emisiones de dióxido de carbono, pues las plantas tienden a crecer con una cierta cadencia y, aunque pueden acelerar hasta cierto punto con más CO₂ atmosférico, esta cadencia está limitada por reacciones metabólicas en la planta y por la disponibilidad de agua y nutrientes, además de otros factores.

EJERCICIOS Y PROBLEMAS

LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA: ENERGÍA, TRABAJO Y CALOR

- 6.19 La energía térmica, para un gas formado por moléculas, consta de cuatro términos: energía de traslación, energía de rotación, energía de vibración y energía de activación electrónica (energía cinética de los electrones situados en estados excitados respecto del estado fundamental).

Describe qué les ocurre a las moléculas, a los átomos y a los electrones del H_2O (g) cuando se produce un aumento de:

- Energía traslacional
- Energía rotacional
- Energía vibracional
- Energía electrónica de activación

- Al aumentar la energía de traslación, aumenta la energía cinética de traslación de las moléculas de un gas, es decir, se desplazan con mayor velocidad.
- Al aumentar la energía rotacional, las moléculas giran con mayor rapidez respecto de sus ejes de rotación.
- Al aumentar la energía vibracional, las moléculas vibran con mayor intensidad y, por tanto, con mayor amplitud.
- Al aumentar la energía electrónica de activación, los electrones saltan a niveles de energía superiores y alcanzan estados excitados.

- 6.20 a) Calcula la variación de energía interna de un gas que absorbe 45 J de calor y sobre el que se realiza un trabajo de 32 J.
- b) Determina el calor que intercambia un sistema con el entorno cuando realiza un trabajo de 62 J y su energía interna aumenta 84 J.

a) Según el primer principio de la Termodinámica: $\Delta U = Q + W = +45 \text{ (J)} + 32 \text{ (J)} = 77 \text{ J}$

b) $Q = \Delta U - W = 84 \text{ (J)} - (-62) \text{ (J)} = 146 \text{ J}$

- 6.21 En un calorímetro se coloca un trozo de carbonato de calcio y sobre él se vierten 200 mL de ácido clorhídrico (HCl, aq) diluido. La temperatura de la disolución se eleva $3,5^\circ\text{C}$. ¿Cuál es el valor del calor desprendido durante la reacción?

Nota. Considera que la c_e de la disolución es aproximadamente igual a la del agua, $c_e = 4,18 \text{ J }^\circ\text{C}^{-1} \text{ g}^{-1}$. ¿Qué otras aproximaciones has realizado?

El calor desprendido durante la reacción se supone igual al calor absorbido por la disolución: $Q = mc_e \Delta T$.

Puesto que la disolución de ácido clorhídrico es diluida, podemos suponer que su densidad es igual a la del agua. Por tanto, su masa será:

$$m = V d = 200 \text{ (cm}^3\text{)} \cdot 1 \text{ (g cm}^{-3}\text{)} = 200 \text{ g.}$$

Sustituyendo:

$$Q = mc_m \Delta T = 200 \text{ (g)} \cdot 4,18 \text{ (J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}\text{)} \cdot 3,5 \text{ (}^\circ\text{C)} = 2926 \text{ J}$$

Se ha realizado la aproximación de suponer despreciable el calor absorbido por el carbonato de calcio y por el calorímetro.

ENERGÍA INTERNA Y ENTALPÍA DE REACCIÓN

6.22 Cuando 1 mol de H_2O (l) hierve a $100\text{ }^\circ\text{C}$ y a una presión de $101,3\text{ kPa}$, su volumen aumenta de $19,8\text{ cm}^3$ en estado líquido a $30,16\text{ dm}^3$ en estado gaseoso. Se ha determinado que el calor absorbido en el proceso de vaporización es de $40,67\text{ kJ}$. Calcula:

- a) La ΔH_m .
b) La ΔU_m de vaporización del agua.

a) El proceso que tiene lugar es: $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

A presión constante, Q_p es igual a ΔH ; así pues, $\Delta H = 40,67\text{ kJ}$

b) El incremento de volumen es: $\Delta V = 30,16\text{ (dm}^3) - 19,8 \cdot 10^{-3}\text{ (dm}^3) = 30,14\text{ dm}^3$

El trabajo de expansión es: $W_{\text{exp}} = -p\Delta V = -101,3 \cdot 10^3\text{ (Pa)} \cdot 30,14 \cdot 10^{-3}\text{ (m}^3) = -3053\text{ J} = -3,05\text{ kJ}$

Por tanto: $\Delta U = \Delta H + W_{\text{exp}} = 40,67\text{ (kJ)} - 3,05\text{ (kJ)} = 37,62\text{ kJ}$

6.23 En una bomba calorimétrica se queman $0,794\text{ g}$ de glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), y el aumento de temperatura es de $1,84\text{ }^\circ\text{C}$. La capacidad calorífica del calorímetro es de $6,76\text{ kJ K}^{-1}$. Calcula:

- a) La variación de energía interna molar de combustión de la glucosa.
b) La variación de entalpía molar de combustión de la glucosa a 298 K . Considera el agua en estado líquido.

a) El calor absorbido por el calorímetro es: $Q_v = C\Delta T = 6,76\text{ (kJK}^{-1}) \cdot 1,84\text{ (K)} = 12,44\text{ kJ}$

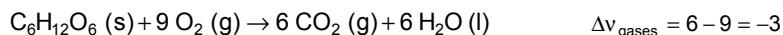
Por tanto, el calor liberado por la reacción ha sido $Q_v = \Delta U = -12,44\text{ kJ}$

Este calor es la variación de energía interna de la reacción, pues esta transcurre a volumen constante. Para calcular la variación de energía interna molar debemos conocer la cantidad de glucosa quemada:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{0,794\text{ (g)}}{180,2\text{ (g mol}^{-1})} = 4,406 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$$

Por tanto, la variación de energía interna molar es: $\Delta U_m = \frac{\Delta U}{n} = \frac{-12,44\text{ (kJ)}}{4,406 \cdot 10^{-3}\text{ (mol)}} = -2823\text{ kJ mol}^{-1}$

b) Para calcular la variación de entalpía molar, debemos conocer Δv_{gases} de la reacción:



$$\Delta H_m = \Delta U_m + \Delta v_{\text{gases}} RT = -2,820 \cdot 10^3\text{ (kJ mol}^{-1}) - 3 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3}\text{ (kJ K}^{-1}\text{ mol}^{-1}) \cdot 298\text{ (K)} = -2830\text{ kJ mol}^{-1}$$

6.24 En un cilindro con un émbolo se calientan $0,854\text{ mol}$ de gas neón bajo una presión de 10^5 Pa , transfiriéndole $53,0\text{ J}$. El aumento de temperatura es de $3,00\text{ }^\circ\text{C}$. Calcula:

- a) El incremento de volumen del gas.
b) El trabajo de expansión realizado por el gas.
c) La variación de energía interna del gas.

a) El incremento de volumen del gas se puede calcular a partir de la ecuación $p\Delta V = nR\Delta T$, de donde:

$$\Delta V = \frac{nR\Delta T}{p} = \frac{0,854\text{ (mol)} \cdot 8,31\text{ (J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}) \cdot 3,00\text{ (K)}}{10^5\text{ (Pa)}} = 0,213 \cdot 10^{-3}\text{ (m}^3) = 0,213\text{ dm}^3$$

b) $W_{\text{exp}} = -p\Delta V = -10^5\text{ (Pa)} \cdot 0,213 \cdot 10^{-3}\text{ (m}^3) = -21,3\text{ J}$

c) $Q_p = \Delta H = +53,0\text{ J}$ $\Delta U = \Delta H + W_{\text{exp}} = 53,0\text{ (J)} - 21,3\text{ (J)} = +31,7\text{ J}$

- 6.25 Se mezclan 250 cm^3 de $\text{HCl } 1,00 \text{ mol L}^{-1}$ a $20,4 \text{ }^\circ\text{C}$ con 250 cm^3 de $\text{NaOH } 1,00 \text{ mol L}^{-1}$ también a $20,4 \text{ }^\circ\text{C}$, en un calorímetro. La temperatura de la mezcla aumenta a $27,8 \text{ }^\circ\text{C}$.

Calcula la variación de entalpía molar de la reacción y especifica las aproximaciones que realices en los cálculos.

El calor desprendido por la reacción de neutralización se supone igual al calor absorbido por la mezcla reaccionante. Ello implica suponer que el calorímetro está perfectamente aislado térmicamente y no absorbe calor, lo cual es una aproximación. El calor absorbido por la disolución se puede calcular a partir de:

$$Q_p = m C_e \Delta T$$

Suponiendo la densidad de la disolución igual a 1 g cm^{-3} , la masa es $m = 250 \text{ (g)} + 250 \text{ (g)} = 500 \text{ g}$.

Por la misma razón, suponemos que la capacidad calorífica específica de la disolución es igual a la del agua. Además, sabemos que la variación de temperatura en la escala Celsius coincide con la escala Kelvin.

$$Q_p = m C_e \Delta T = 500 \text{ (g)} \cdot 4,18 \text{ (J g}^{-1} \text{K}^{-1}) \cdot (27,8 - 20,4) \text{ (K)} = 15,5 \cdot 10^3 \text{ J} = 15,5 \text{ kJ}$$

El calor liberado es $Q_p = -15,5 \text{ kJ}$, y como la reacción tiene lugar a presión constante: $Q_p = \Delta H_m = -15,5 \text{ kJ}$

Para calcular la variación de entalpía molar de la reacción es preciso conocer los moles que han reaccionado:

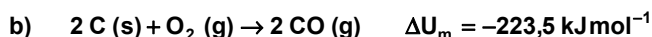
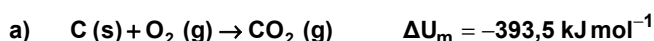
$$n_{\text{HCl}} = 0,250 \text{ (dm}^3) \cdot 1 \text{ (mol dm}^{-3}) = 0,250 \text{ mol}$$

$$n_{\text{NaOH}} = 0,250 \text{ (dm}^3) \cdot 1 \text{ (mol dm}^{-3}) = 0,250 \text{ mol}$$

El proceso que tiene lugar es $\text{HCl (aq)} + \text{NaOH (aq)} \rightarrow \text{NaCl (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)}$, por lo que, dada su estequiometría, reaccionarán $0,250 \text{ mol}$ de HCl con $0,250 \text{ mol}$ de NaOH . Por tanto, la variación de entalpía molar será:

$$\Delta H_m = \frac{\Delta H}{n} = \frac{-15,5 \text{ (kJ)}}{0,250 \text{ (mol)}} = -62,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- 6.26 Determina el valor de Δv_{gases} en las siguientes reacciones y expresa la diferencia entre ΔH_m y ΔU_m a 298 K , sin tener en cuenta la pequeña variación de volumen que producen los reactivos o productos sólidos o líquidos. Recuerda que el valor de RT a 298 K ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) es $2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.



Razona el valor de ΔH_m en relación con ΔU_m , teniendo en cuenta el signo de ΔU_m (carácter exotérmico o endotérmico de la reacción) y el signo de la variación de Δv_{gases} (del cual depende que el sistema realice trabajo de expansión contra la atmósfera o reciba trabajo de compresión por parte de ella).

a) $\Delta v_{\text{gases}} = 0 \Rightarrow \Delta H_m = \Delta U_m = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$

b) $\Delta v_{\text{gases}} = 2 - 1 = 1 \Rightarrow \Delta H_m = \Delta U_m + RT = -223,5 + 2,5 = -221 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta v_{\text{gases}} = 2 - 3 = -1 \Rightarrow \Delta H_m = \Delta U_m - RT = 287,9 - 2,5 = +285,4 \text{ kJ mol}^{-1}$

6.27 Una muestra de 1-butanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) se quema en un calorímetro de llama.

a) Calcula la entalpía de combustión del 1-butanol a partir de los siguientes datos:

Masa inicial del (quemador + muestra) = 19,41 g

Masa final del (quemador + muestra) = 18,39 g

Temperatura inicial del agua = 21,4 °C

Temperatura final del agua = 45,3 °C

Masa del agua del calorímetro = 350 g

Masa molar del 1-butanol = 74,1 g mol⁻¹

b) Calcula la energía interna molar de combustión del 1-butanol a 298 K.

Nota. Considera el agua en estado líquido.

a) Se supone que todo el calor desprendido en la reacción de combustión es absorbido por el agua.

El incremento de temperatura del agua es: $\Delta T = 45,38 \text{ (}^\circ\text{C)} - 21,4 \text{ (}^\circ\text{C)} = 23,9 \text{ }^\circ\text{C}$

El calor absorbido por el agua es: $Q_p = m C_e \Delta T = 350 \text{ (g)} \cdot 4,18 \text{ (Jg}^{-1}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}) \cdot 23,9 \text{ (}^\circ\text{C)} = 3,50 \cdot 10^4 \text{ J}$

Como la reacción es a presión constante, el calor desprendido será igual a la variación de la entalpía:

$$Q_p = \Delta H = -3,50 \cdot 10^4 \text{ J} = -35,0 \text{ kJ}$$

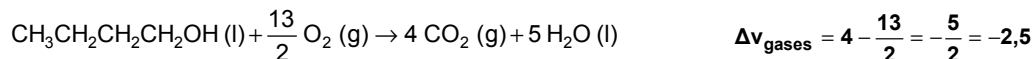
La masa de 1-butanol quemado es $m = 19,412 \text{ (g)} - 18,393 \text{ (g)} = 1,019 \text{ g}$, que en moles es:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1,019 \text{ (g)}}{74,1 \text{ (g mol}^{-1})} = 0,0137 \text{ mol}$$

La variación de entalpía molar de la reacción será:

$$\Delta H_m = \frac{\Delta H}{n} = \frac{-35,0 \text{ (kJ)}}{0,0137 \text{ (mol)}} = -2555 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b) Para calcular la variación de entalpía molar, debemos conocer Δv_{gases} de la reacción:



$$\Delta H_m = \Delta U_m + \Delta v_{\text{gases}} RT \Rightarrow \Delta U_m = \Delta H_m - \Delta v_{\text{gases}} RT$$

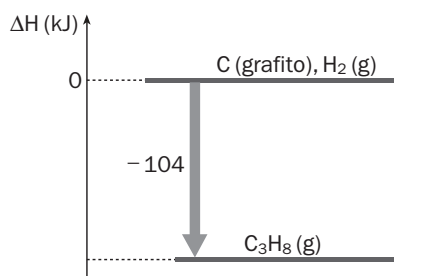
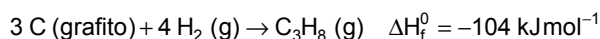
$$\Delta U_m = -2555 \text{ (kJ mol}^{-1}) - (-2,5) \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ (kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \cdot 298 \text{ (K)} = -2549 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ENTALPÍA ESTÁNDAR DE FORMACIÓN DE UNA SUSTANCIA Y ENTALPÍA ESTÁNDAR DE UNA REACCIÓN. LEY DE HESS

6.28 Escribe una ecuación que represente la formación del propano, C_3H_8 , a partir de sus elementos en estado estándar.

Dibuja un diagrama de niveles de entalpía que represente la entalpía estándar de 1 mol de propano en relación con la entalpía estándar de los elementos que lo forman.

Dato. $\Delta H_f^\circ (\text{C}_3\text{H}_8) = -104 \text{ kJ mol}^{-1}$



- 6.29 Diversos compuestos tienen entalpías de formación positivas y son energéticamente inestables respecto de sus elementos. Sin embargo, no se descomponen de manera espontánea. La razón es que son estables cinéticamente, es decir, su velocidad de descomposición a temperaturas bajas es tan lenta que es casi nula. El carbono diamante es un ejemplo.



Explica por qué el C (diamante) no se descompone espontáneamente en C (grafito) a temperatura baja.

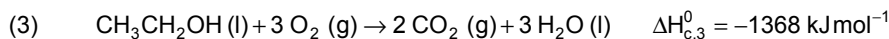
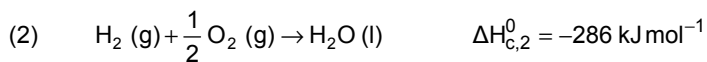
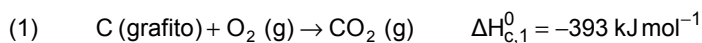
El C (diamante) es energéticamente inestable, porque su nivel de energía interna es $2,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ superior a la del carbono grafito; pero, afortunadamente para los poseedores de diamantes, la velocidad de transformación es tan lenta que puede afirmarse que esta no tiene lugar. Se dice entonces que es cinéticamente estable.

- 6.30 El etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH(l)}$) no se puede preparar directamente a partir de sus elementos; por tanto, su entalpía estándar de formación se ha de obtener indirectamente a través de las entalpías de combustión del etanol y de sus elementos constituyentes.

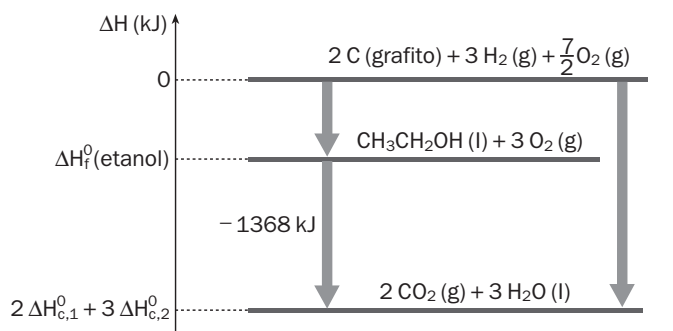
- Escribe la ecuación de la reacción de formación del etanol.
- Dibuja el diagrama de niveles de entalpía que muestre cómo se puede obtener la entalpía de formación del etanol a partir de las entalpías de combustión.
- Calcula la entalpía estándar de formación del etanol.

Datos. ΔH_c^0 (grafito) = -393 kJ mol^{-1} ; $\Delta H_c^0 [\text{H}_2 (\text{g})] = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_c^0 [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH (l)}] = -1368 \text{ kJ mol}^{-1}$

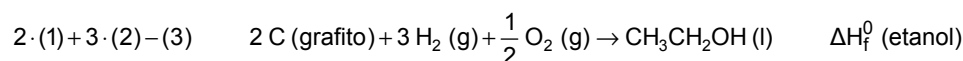
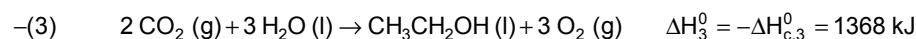
- La reacción de formación del etanol es: $2 \text{ C (grafito)} + 3 \text{ H}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{ O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH (l)}$
- Para representar el diagrama entálpico necesitamos las ecuaciones de las reacciones de combustión:



Mediante una combinación adecuada de estas ecuaciones, se obtiene la ecuación correspondiente a la reacción de formación del etanol, y de igual forma, se calcula su entalpía (ley de Hess).



- Utilizando la ley de Hess y haciendo la siguiente combinación con la ecuaciones: $2 \cdot (1) + 3 \cdot (2) - (3)$



Asimismo, calculamos la entalpía de formación estándar del etanol:

$$\Delta H_f^0 (\text{etanol}) = 2 \Delta H_{c,1}^0 + 3 \Delta H_{c,2}^0 - \Delta H_{c,3}^0 = (-786) + (-858) + 1368 = -276 \text{ kJ mol}^{-1}$$

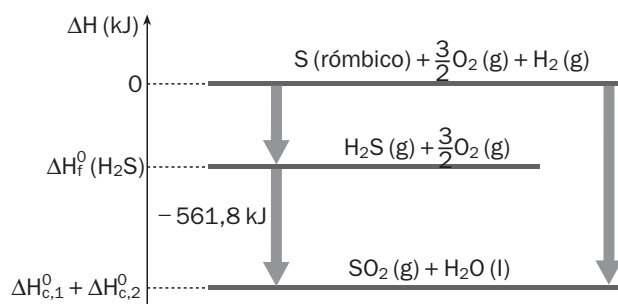
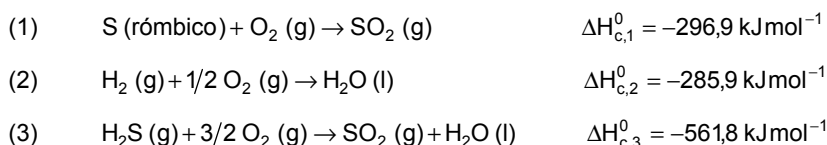
Solucionario

6.31 El S (rómico) no se combina con el H; por tanto, para calcular la entalpía estándar de formación del H₂S (g) es preciso determinar la entalpía estándar de combustión de cada una de las sustancias que intervienen en la reacción.

- Escribe la ecuación de la reacción de formación del H₂S (g).
- Dibuja un diagrama de niveles de entalpía que muestre cómo se puede obtener la entalpía de formación del H₂S (g).
- Calcula la entalpía estándar de formación del H₂S (g).

Datos. ΔH_c^0 [S (rómico)] = -296,9 kJ mol⁻¹; ΔH_c^0 [H₂ (g)] = -285,9 kJ mol⁻¹; ΔH_c^0 [H₂S (g)] = -561,8 kJ mol⁻¹

- La reacción de formación del H₂S (g) es: S (rómico) + H₂ (g) → H₂S (g)
- Para representar el diagrama entálpico necesitamos las ecuaciones de las reacciones de combustión:



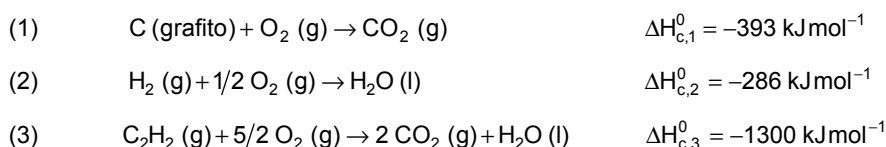
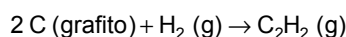
- Utilizando la ley de Hess y haciendo con las ecuaciones la combinación: (1) + (2) - (3) obtenemos la ecuación correspondiente a la formación del H₂S (g) y su entalpía de formación estándar.

$$\Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{S}) = \Delta H_{c,1}^0 + \Delta H_{c,2}^0 - \Delta H_{c,3}^0 = (-296,9) + (-285,9) - (-561,8) = -21 \text{ kJ mol}^{-1}$$

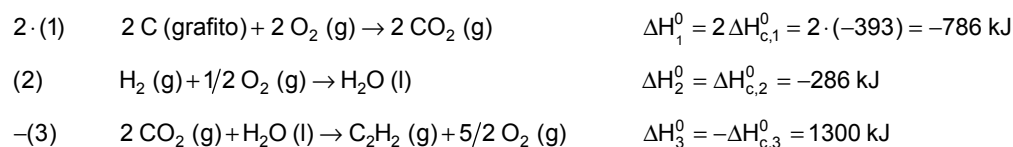
6.32 Calcula la entalpía estándar de formación del etino, C₂H₂ (g), a partir de las entalpías estándar de combustión del C (grafito), el H₂ (g) y el C₂H₂ (g), mediante la suma algebraica de las correspondientes ecuaciones termoquímicas.

Datos. ΔH_c^0 [C (grafito)] = -393 kJ mol⁻¹; ΔH_c^0 [H₂ (g)] = -286 kJ mol⁻¹; ΔH_c^0 [C₂H₂ (g)] = -1300 kJ mol⁻¹

A partir de las reacciones de combustión se puede obtener la reacción de formación del C₂H₂ (g), que es:



Utilizando la ley de Hess y haciendo con las ecuaciones la siguiente combinación: 2 · (1) + (2) - (3)



6.33 Calcula las entalpías estándar de las siguientes reacciones a partir de las entalpías de formación de reactivos y productos.

- a) $\text{CO (g)} + 2 \text{H}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH (l)}$
 b) $\text{NH}_3 \text{(g)} + \text{HCl (g)} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl (s)}$
 c) $\text{CO (g)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{(g)} + \text{H}_2 \text{(g)}$

Datos. $\Delta H_f^\circ [\text{CO (g)}] = -110,5 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ [\text{CH}_3\text{OH (l)}] = -238,9 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ [\text{NH}_3 \text{(g)}] = -46,1 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $\Delta H_f^\circ [\text{HCl (g)}] = -92,3 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O (l)}] = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ [\text{CO}_2 \text{(g)}] = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

a)
$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactivos}) = [\Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{OH (l)})] - [\Delta H_f^\circ (\text{CO (g)}) + 2\Delta H_f^\circ (\text{H}_2 \text{(g)})]$$

$$\Delta H^\circ = (-238,9) - [(-110,5) + 2 \cdot 0] = -238,9 + 110,5 = -128,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b)
$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactivos}) = [\Delta H_f^\circ (\text{NH}_4\text{Cl (s)})] - [\Delta H_f^\circ (\text{NH}_3 \text{(g)}) + \Delta H_f^\circ (\text{HCl (g)})]$$

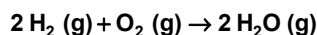
$$\Delta H^\circ = (-314,4) - [(-46,1) + (-92,3)] = -314,4 + 138,4 = -176,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

c)
$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactivos}) = [\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2 \text{(g)}) + \Delta H_f^\circ (\text{H}_2 \text{(g)})] - [\Delta H_f^\circ (\text{CO (g)}) + \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O (l)})]$$

$$\Delta H^\circ = [(-393,5) + 0] - [(-110,5) + (-285,8)] = -393,5 + 396,3 = 2,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ENTALPÍA DE ENLACE. INTERPRETACIÓN MOLECULAR DE UNA REACCIÓN

6.34 a) Predice el signo de la entalpía de la reacción, ΔH_m° ,

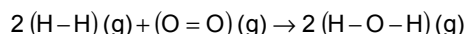


sin consultar datos de entalpías de enlace.

b) Calcula el valor de la entalpía de la reacción a partir de las entalpías de enlace.

Datos. $\Delta H_d^\circ (\text{H-H}) = 436 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_d^\circ (\text{O=O}) = 498 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_d^\circ (\text{O-H}) = 463 \text{ kJ mol}^{-1}$

a) En primer lugar, se debe escribir la ecuación mediante fórmulas desarrolladas:



Se observa que en el proceso se rompen dos enlaces H-H y un enlace O=O, y que se forman cuatro enlaces H-O. Teniendo en cuenta que la formación de enlaces libera energía y que la ruptura de estos la absorbe, cabe predecir que el balance final dará lugar a un desprendimiento de energía, ya que el número de enlaces rotos es menor que el de los formados. Así pues, el proceso sería exotérmico, y el signo de la entalpía de la reacción, negativo ($\Delta H_m^\circ < 0$).

b) Para calcular el valor de la entalpía de la reacción a partir de las entalpías de enlace, deben sumarse las entalpías de disociación de los enlaces que se rompen, con las entalpías de formación de los enlaces formados, que son iguales a las de disociación, pero con signo negativo. Es decir:

$$\Delta H_m^\circ = \sum \Delta H_d^\circ(\text{enlaces rotos}) - \sum \Delta H_d^\circ(\text{enlaces formados}) = [2\Delta H_d^\circ (\text{H-H}) + \Delta H_d^\circ (\text{O=O})] - [4\Delta H_d^\circ (\text{H-O})];$$

$$\Delta H_m^\circ = 2 \cdot 436 + 498 - 4 \cdot 463 = -482 \text{ kJ (proceso exotérmico)}$$

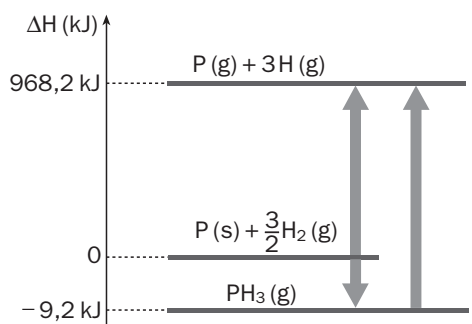
Solucionario

6.35 Para calcular la entalpía del enlace P–H en el $\text{PH}_3(\text{g})$ hay que conocer la entalpía de atomización del $\text{PH}_3(\text{g})$.

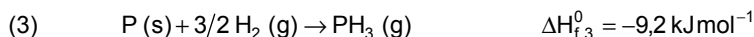
- Escribe la ecuación de la reacción de atomización del $\text{PH}_3(\text{g})$.
- Dibuja el diagrama de niveles de entalpía que permita calcular la entalpía de atomización del $\text{PH}_3(\text{g})$ a partir de las ΔH_f° de cada sustancia.
- Calcula la entalpía de atomización del $\text{PH}_3(\text{g})$ a partir de este diagrama.
- Calcula la entalpía estándar de disociación del enlace P–H.

Datos. $\Delta H_f^\circ [\text{P}(\text{g})] = 314,5 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ [\text{H}(\text{g})] = 217,9 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ [\text{PH}_3(\text{g})] = -9,2 \text{ kJ mol}^{-1}$

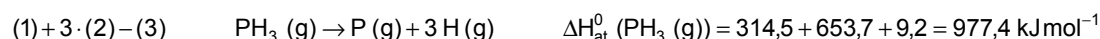
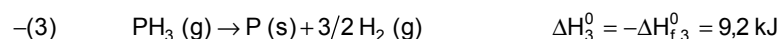
- La ecuación de la reacción de atomización del $\text{PH}_3(\text{g})$ es: $\text{PH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{P}(\text{g}) + 3 \text{H}(\text{g}) \quad \Delta H_{\text{at}}^\circ$
- El diagrama de niveles de entalpías sería:



- Cálculo de la entalpía estándar de atomización del $\text{PH}_3(\text{g})$:



Utilizando la ley de Hess y haciendo con las ecuaciones la siguiente combinación: (1) + 3 · (2) – (3)



- La entalpía estándar de disociación del enlace P–H será:

$$\Delta H_d^\circ(\text{P-H}) = \frac{\Delta H_{\text{at}}^\circ(\text{PH}_3(\text{g}))}{3} = \frac{977,4 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}}{3} = 325,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

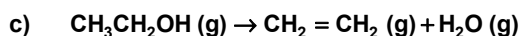
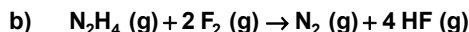
6.36 La entalpía estándar de sublimación del diamante es $716,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. En la estructura gigante covalente del diamante, cada átomo de carbono está unido a otros 4 átomos de carbono. ¿Cuál es la entalpía de disociación del enlace C–C?



En la estructura del diamante, cada C está unido a otros cuatro átomos de C, de hecho, cada enlace roto afecta a dos átomos de C. Por cada mol de C (g) obtenido se ha roto un promedio de dos enlaces, por tanto:

$$\Delta H_d^\circ(\text{C-C}) = \frac{\Delta H_{\text{sub}}^\circ}{2} = \frac{716,5 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}}{2} = 358,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

6.37 Determina la entalpía estándar de las siguientes reacciones a partir de los valores de las entalpías de enlace necesarias.



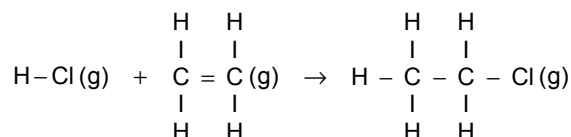
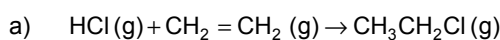
¿Por qué la entalpía de la reacción (c) no concuerda con la entalpía estándar calculada a partir de las entalpías estándar de formación?

Datos. $\Delta H_{\text{d}}^{\circ} (\text{C} = \text{C}) = 614 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{d}}^{\circ} (\text{H} - \text{Cl}) = 431 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{d}}^{\circ} (\text{C} - \text{H}) = 413 \text{ kJ mol}^{-1}$;

$\Delta H_{\text{d}}^{\circ} (\text{C} - \text{Cl}) = 328 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{d}}^{\circ} (\text{C} - \text{C}) = 348 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{d}}^{\circ} (\text{N} - \text{H}) = 391 \text{ kJ mol}^{-1}$;

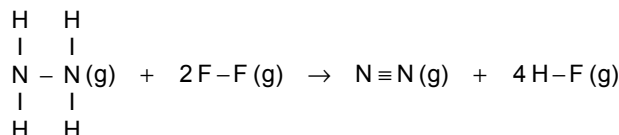
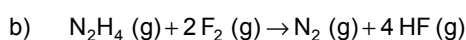
$\Delta H_{\text{d}}^{\circ} (\text{N} - \text{N}) = 163 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{d}}^{\circ} (\text{F} - \text{F}) = 159 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{d}}^{\circ} (\text{N} \equiv \text{N}) = 945 \text{ kJ mol}^{-1}$;

$\Delta H_{\text{d}}^{\circ} (\text{H} - \text{F}) = 567 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{d}}^{\circ} (\text{C} - \text{O}) = 358 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{d}}^{\circ} (\text{O} - \text{H}) = 463 \text{ kJ mol}^{-1}$



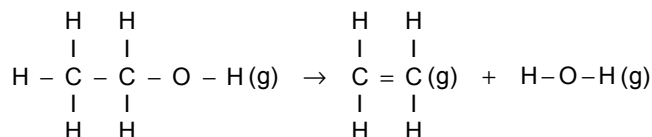
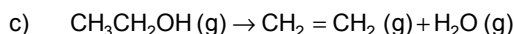
$$\Delta H_{\text{m}}^{\circ} = \sum \Delta H_{\text{d}}^{\circ} (\text{e. rotos}) - \sum \Delta H_{\text{d}}^{\circ} (\text{e. formados}) = [\Delta H_{\text{d}}^{\circ} (\text{H} - \text{Cl}) + \Delta H_{\text{d}}^{\circ} (\text{C} = \text{C})] - [\Delta H_{\text{d}}^{\circ} (\text{C} - \text{C}) + \Delta H_{\text{d}}^{\circ} (\text{C} - \text{Cl}) + \Delta H_{\text{d}}^{\circ} (\text{C} - \text{H})]$$

$$\Delta H_{\text{m}}^{\circ} = (431 + 614) - (348 + 328 + 413) = -44 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (proceso exotérmico)}$$



$$\Delta H_{\text{m}}^{\circ} = \sum \Delta H_{\text{d}}^{\circ} (\text{e. rotos}) - \sum \Delta H_{\text{d}}^{\circ} (\text{e. form}) = [\Delta H_{\text{d}}^{\circ} (\text{N} - \text{N}) + 4 \Delta H_{\text{d}}^{\circ} (\text{N} - \text{H}) + 2 \Delta H_{\text{d}}^{\circ} (\text{F} - \text{F})] - [\Delta H_{\text{d}}^{\circ} (\text{N} \equiv \text{N}) + 4 \Delta H_{\text{d}}^{\circ} (\text{H} - \text{F})]$$

$$\Delta H_{\text{m}}^{\circ} = (163 + 4 \cdot 391 + 2 \cdot 159) - (945 + 4 \cdot 567) = -1168 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (proceso exotérmico)}$$



$$\Delta H_{\text{m}}^{\circ} = \sum \Delta H_{\text{d}}^{\circ} (\text{e. rotos}) - \sum \Delta H_{\text{d}}^{\circ} (\text{e. formados}) = [\Delta H_{\text{d}}^{\circ} (\text{C} - \text{H}) + \Delta H_{\text{d}}^{\circ} (\text{C} - \text{C}) + \Delta H_{\text{d}}^{\circ} (\text{C} - \text{O})] - [\Delta H_{\text{d}}^{\circ} (\text{C} = \text{C}) + \Delta H_{\text{d}}^{\circ} (\text{H} - \text{O})]$$

$$\Delta H_{\text{m}}^{\circ} = (413 + 348 + 358) - (614 + 463) = 42 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (proceso endotérmico)}$$

No concuerda, porque en condiciones estándar, el agua y el etanol son líquidos, mientras que en este proceso de deshidratación ambos aparecen en estado gaseoso.

ENTROPÍA Y DESORDEN. SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

6.38 ¿Qué sustancia de las siguientes parejas tiene mayor entropía molar estándar? Justifica la respuesta.

- a) Fe (s) o Fe (l)
 b) CH₄ (g) o C₃H₈ (g)
 c) KCl (aq) o KCl (s)
 d) He (g) o Kr (g)
- a) $S_m[\text{Fe (l)}] > S_m[\text{Fe (s)}]$. Una sustancia en estado líquido presenta siempre mayor desorden molecular que en estado sólido, pues sus átomos o moléculas tienen más libertad de movimientos, y su entropía es mayor.
- b) $S_m[\text{C}_3\text{H}_8 \text{ (g)}] > S_m[\text{CH}_4 \text{ (g)}]$. La molécula de C₃H₈ tiene mayor número de átomos que la de CH₄, por lo que es más compleja y su energía puede distribuirse a lo largo de la molécula de formas más variadas.
- c) $S_m[\text{KCl (aq)}] > S_m[\text{KCl (s)}]$. Una sustancia en disolución presenta siempre mayor desorden molecular que en estado sólido pues, en disolución, los átomos de K y Cl se encuentran formando iones K⁺ y Cl⁻, por lo que tienen más libertad de movimientos, y su entropía es mayor.
- d) $S_m[\text{Kr (g)}] > S_m[\text{He (g)}]$. Los átomos de Kr son mayores que los de He, por lo que tiene más niveles de energía permitidos y esta puede distribuirse por el átomo de forma más variada.

6.39 Calcula el aumento de entropía del entorno, ΔS_{ent} , si absorbe 1 kJ de calor de forma reversible a las siguientes temperaturas e interpreta el resultado.

- a) 5 K b) 500 K c) 5000 K

a) $\Delta S_{\text{ent}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{1000 \text{ (J)}}{5 \text{ (K)}} = 200 \text{ JK}^{-1}$

b) $\Delta S_{\text{ent}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{1000 \text{ (J)}}{500 \text{ (K)}} = 2 \text{ JK}^{-1}$

c) $\Delta S_{\text{ent}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{1000 \text{ (J)}}{5000 \text{ (K)}} = 0,2 \text{ JK}^{-1}$

Puesto que la entropía es una medida de desorden molecular y aumenta con la temperatura, es lógico que el incremento de 1000 J provoque, relativamente, un aumento de entropía mayor a 5 K que a 500 K, y a 500 K, mayor que a 5000 K. A esta temperatura elevada, la absorción de 1000 J de energía no supone ningún aumento perceptible del desorden molecular.

6.40 Predice cuál de las siguientes reacciones tendrá una variación de entropía: positiva, negativa o aproximadamente cero. Justifica la respuesta.

- a) NH₄Cl (s) → NH₃ (g) + HCl (g)
 b) CH₄ (g) + 2 O₂ (g) → CO₂ (g) + 2 H₂O (g)
 c) C₃H₈ (g) + 5 O₂ (g) → 3 CO₂ (g) + 4 H₂O (g)
 d) H₂ (g) + I₂ (g) → 2 HI (g)

- a) $\Delta S_m^0 > 0$, pues aumenta el número de moléculas gaseosas ($\Delta v_{\text{gas}} = v_{\text{gas (prod.)}} - v_{\text{gas (react.)}} = 2 - 0 = 2$).
- b) $\Delta S_m^0 \approx 0$, pues el número de moléculas gaseosas no varía ($\Delta v_{\text{gas}} = v_{\text{gas (prod.)}} - v_{\text{gas (react.)}} = 3 - 3 = 0$).
- c) $\Delta S_m^0 > 0$, pues aumenta el número de moléculas gaseosas ($\Delta v_{\text{gas}} = v_{\text{gas (prod.)}} - v_{\text{gas (react.)}} = 7 - 6 = 1$).
- d) $\Delta S_m^0 \approx 0$, pues el número de moléculas gaseosas no varía ($\Delta v_{\text{gas}} = v_{\text{gas (prod.)}} - v_{\text{gas (react.)}} = 2 - 2 = 0$), aunque las moléculas formadas son más complejas, por lo que el signo podría ser ligeramente positivo.

6.41 Calcula las entropías molares estándar de las reacciones del ejercicio 40, y comprueba las predicciones hechas.

Datos. $S_m^0 [\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})] = 94,6 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $S_m^0 [\text{NH}_3(\text{g})] = 192,4 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $S_m^0 [\text{HCl}(\text{g})] = 186,8 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$;

$S_m^0 [\text{CH}_4(\text{g})] = 187,9 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $S_m^0 [\text{O}_2(\text{g})] = 205,1 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $S_m^0 [\text{CO}_2(\text{g})] = 213,7 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$;

$S_m^0 [\text{H}_2\text{O}(\text{g})] = 188,8 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $S_m^0 [\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})] = 269,9 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $S_m^0 [\text{H}_2(\text{g})] = 130,7 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$;

$S_m^0 [\text{I}_2(\text{g})] = 260,6 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $S_m^0 [\text{HI}(\text{g})] = 206,6 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

a) $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$

$$\Delta S_m^0 = \sum S_m^0(\text{productos}) - \sum S_m^0(\text{reactivos})$$

$$\Delta S_m^0 = [S_m^0(\text{NH}_3(\text{g})) + S_m^0(\text{HCl}(\text{g}))] - [S_m^0(\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}))] = 192,4 + 186,8 - 94,6 = 284,6 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

b) $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$$\Delta S_m^0 = \sum S_m^0(\text{productos}) - \sum S_m^0(\text{reactivos})$$

$$\Delta S_m^0 = [S_m^0(\text{CO}_2(\text{g})) + 2S_m^0(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))] - [S_m^0(\text{CH}_4(\text{g})) + 2S_m^0(\text{O}_2(\text{g}))]$$

$$\Delta S_m^0 = (213,7 + 2 \cdot 188,8) - (187,9 + 2 \cdot 205,1) = -6,8 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

c) $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3 \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$$\Delta S_m^0 = \sum S_m^0(\text{productos}) - \sum S_m^0(\text{reactivos})$$

$$\Delta S_m^0 = [3S_m^0(\text{CO}_2(\text{g})) + 4S_m^0(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))] - [S_m^0(\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})) + 5S_m^0(\text{O}_2(\text{g}))]$$

$$\Delta S_m^0 = (3 \cdot 213,7 + 4 \cdot 188,8) - (269,9 + 5 \cdot 205,1) = 100,9 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

d) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HI}(\text{g})$

$$\Delta S_m^0 = \sum S_m^0(\text{productos}) - \sum S_m^0(\text{reactivos})$$

$$\Delta S_m^0 = [2S_m^0(\text{HI}(\text{g}))] - [S_m^0(\text{H}_2(\text{g})) + S_m^0(\text{I}_2(\text{g}))] = 2 \cdot 206,6 - (130,7 + 260,6) = 21,9 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

6.42 La formación del formaldehído $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{HCHO}(\text{g})$ transcurre con $\Delta H_m^0 = +1,96 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\Delta S_m^0 = -109,6 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Calcula el cambio de entropía del entorno y el cambio de entropía total a 25 °C, y predice la espontaneidad de la reacción a esta temperatura.

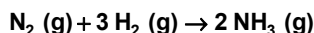
$$\Delta S_{\text{ent}} = \frac{-\Delta H_m^0}{T} = \frac{-1,96 \cdot 10^3 \text{ (J mol}^{-1}\text{)}}{298 \text{ (K)}} = +6,58 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_m^0 + \Delta S_{\text{ent}} = -109,6 + 6,6 = -103 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Puesto que $\Delta S_{\text{total}} < 0$, la reacción no será espontánea.

ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

6.43 Calcula la energía libre de Gibbs estándar de la reacción:

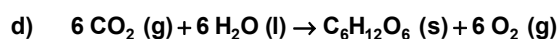
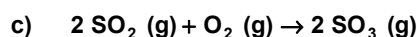
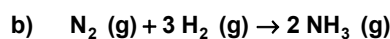
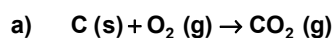


teniendo en cuenta que $\Delta H_m^0 = -92,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\Delta S_m^0 = -198,7 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Predice si la reacción será espontánea a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ en condiciones estándar.

$$\Delta G_m^0 = \Delta H_m^0 - T\Delta S_m^0 = -92,0 (\text{kJ mol}^{-1}) - 298 (\text{K}) \cdot (-198,7 \cdot 10^{-3}) (\text{kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = -32,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

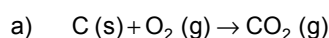
Puesto que $\Delta G_m^0 < 0$, la reacción será espontánea a 298 K .

6.44 Calcula la energía libre de Gibbs estándar de las siguientes reacciones a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a partir de las energías libres estándar de formación, y predice si serán o no espontáneas.



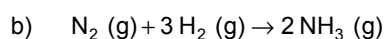
Datos. $\Delta G_f^0 [\text{CO}_2 (\text{g})] = -394,4 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G_f^0 [\text{NH}_3 (\text{g})] = -16,7 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G_f^0 [\text{SO}_3 (\text{g})] = -370,4 \text{ kJ mol}^{-1}$;

$\Delta G_f^0 [\text{SO}_2 (\text{g})] = -300,4 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G_f^0 [\text{H}_2\text{O} (\text{l})] = -237,2 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G_f^0 [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (\text{g})] = -910 \text{ kJ mol}^{-1}$



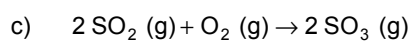
$$\Delta G_m^0 = \sum \Delta G_f^0 (\text{productos}) - \sum \Delta G_f^0 (\text{reactivos})$$

$$\Delta G_m^0 = [\Delta G_f^0 (\text{CO}_2 (\text{g}))] - [\Delta G_f^0 (\text{C} (\text{s})) + \Delta G_f^0 (\text{O}_2 (\text{g}))] = (-394,4) - [0 + 0] = -394,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$



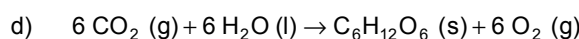
$$\Delta G_m^0 = \sum \Delta G_f^0 (\text{productos}) - \sum \Delta G_f^0 (\text{reactivos})$$

$$\Delta G_m^0 = [2 \Delta G_f^0 (\text{NH}_3 (\text{g}))] - [\Delta G_f^0 (\text{N}_2 (\text{g})) + 3 \Delta G_f^0 (\text{H}_2 (\text{g}))] = 2 \cdot (-16,7) - [0 + 3 \cdot 0] = -33,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta G_m^0 = \sum \Delta G_f^0 (\text{productos}) - \sum \Delta G_f^0 (\text{reactivos})$$

$$\Delta G_m^0 = [2 \Delta G_f^0 (\text{SO}_3 (\text{g}))] - [2 \Delta G_f^0 (\text{SO}_2 (\text{g})) + \Delta G_f^0 (\text{O}_2 (\text{g}))] = 2 \cdot (-370,4) - [2 \cdot (-300,4) + 3 \cdot 0] = -140 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta G_m^0 = \sum \Delta G_f^0 (\text{productos}) - \sum \Delta G_f^0 (\text{reactivos})$$

$$\Delta G_m^0 = [\Delta G_f^0 (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (\text{s})) + 6 \Delta G_f^0 (\text{O}_2 (\text{g}))] - [6 \Delta G_f^0 (\text{CO}_2 (\text{g})) + 6 \Delta G_f^0 (\text{H}_2\text{O} (\text{l}))]$$

$$\Delta G_m^0 = [(-910) + 6 \cdot 0] - [6 \cdot (-394,4) + 6 \cdot (-237,2)] = 2879 \text{ kJ mol}^{-1}$$

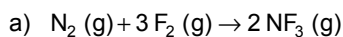
6.45 Clasifica las reacciones siguientes según los tipos posibles.

- a) $\text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{F}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NF}_3 (\text{g})$
 b) $\text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{Cl}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NCl}_3 (\text{g})$
 c) $\text{N}_2\text{F}_4 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NF}_2 (\text{g})$
 d) $\text{C}_3\text{H}_8 (\text{g}) + 5 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 3 \text{CO}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$

Reacción	ΔH_m^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS_m^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
a	-249	-277,8
b	+460	-275
c	+93,3	+193,8
d	-2044,7	+101,3

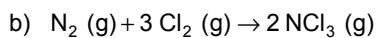
Indica, en los casos pertinentes, si la reacción será espontánea a baja o alta temperatura.

A partir de la ecuación de la energía libre de Gibbs, $\Delta G_m^0 = \Delta H_m^0 - T\Delta S_m^0$, y conocido el signo de la entalpía y de la entropía estándar del proceso, podemos deducir el signo de ΔG_m^0 . Así pues:



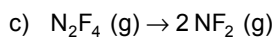
$$\Delta H_m^0 < 0 \text{ y } \Delta S_m^0 < 0 \Rightarrow \Delta G_m^0 < 0$$

Espontánea a temperaturas bajas.



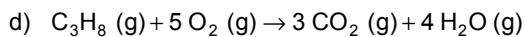
$$\Delta H_m^0 > 0 \text{ y } \Delta S_m^0 < 0 \Rightarrow \Delta G_m^0 > 0$$

No espontánea a cualquier temperatura.



$$\Delta H_m^0 > 0 \text{ y } \Delta S_m^0 > 0 \Rightarrow \Delta G_m^0 < 0$$

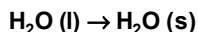
Espontánea a temperaturas altas.



$$\Delta H_m^0 < 0 \text{ y } \Delta S_m^0 > 0 \Rightarrow \Delta G_m^0 < 0$$

Espontánea a cualquier temperatura.

6.46 El proceso de congelación del agua:



presenta los siguientes valores para la entalpía estándar de congelación y la entropía estándar de congelación a 0 °C: $\Delta H_{\text{cong}}^0 = -6,00 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S_{\text{cong}}^0 = -22,00 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

- a) ¿Por qué el agua no congela a 25 °C y sí a -10 °C? Nota. Calcula la variación de la energía libre de Gibbs de congelación estándar, ΔG_{cong}^0 , del agua a la temperatura de 25 °C y a la de -10 °C. Considera que los valores de ΔH_{cong}^0 y ΔS_{cong}^0 no varían con la temperatura.
- b) ¿Cuál es la temperatura mínima para que congele el agua?

- a) A 25 °C (298 K):

$$\Delta G_{\text{cong}}^0 = \Delta H_{\text{cong}}^0 - T\Delta S_{\text{cong}}^0 = -6,00 \text{ (kJ mol}^{-1}) - 298 \text{ (K)} \cdot (-22,0 \cdot 10^{-3}) \text{ (kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = 0,556 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Puesto que $\Delta G_{\text{cong}}^0 > 0$, a 25 °C el proceso no es espontáneo y el agua no se congela.

- A -10 °C (263 K):

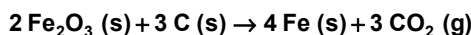
$$\Delta G_{\text{cong}}^0 = \Delta H_{\text{cong}}^0 - T\Delta S_{\text{cong}}^0 = -6,00 \text{ (kJ mol}^{-1}) - 263 \text{ (K)} \cdot (-22,0 \cdot 10^{-3}) \text{ (kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = -0,214 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Puesto que $\Delta G_{\text{cong}}^0 < 0$, a -10 °C el proceso es espontáneo y el agua se congela.

- b) La temperatura mínima para que se congele el agua será aquella a la que $\Delta G_{\text{cong}}^0 = 0$:

$$0 = \Delta H_{\text{cong}}^0 - T_{\text{eq}}\Delta S_{\text{cong}}^0 \Rightarrow T_{\text{eq}} = \frac{\Delta H_{\text{cong}}^0}{\Delta S_{\text{cong}}^0} = \frac{-6,00 \text{ (kJ mol}^{-1})}{-22,0 \cdot 10^{-3} \text{ (kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1})} = 273 \text{ K (0}^\circ\text{C)}$$

6.47 Calcula a qué temperatura es termodinámicamente posible que el carbono reduzca al óxido de hierro (III) mediante la reacción:



Datos. $\Delta H_f^0 [\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (s)}] = -824,2 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_f^0 [\text{CO}_2 \text{ (g)}] = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$; $S_m^0 [\text{Fe (s)}] = 27,3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $S_m^0 [\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (s)}] = 87,4 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $S_m^0 [\text{C (grafito)}] = 5,7 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $S_m^0 [\text{CO}_2 \text{ (s)}] = 213,7 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$\Delta H_m^0 = \sum \Delta H_f^0(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0(\text{reactivos}) = [4 \Delta H_f^0 (\text{Fe (s)}) + 3 \Delta H_f^0 (\text{CO}_2 \text{ (g)})] - [2 \Delta H_f^0 (\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (s)}) + 3 \Delta H_f^0 (\text{C (s)})]$$

$$\Delta H_m^0 = [4 \cdot 0 + 3 \cdot (-393,5)] - [2 \cdot (-824,2) + 3 \cdot 0] = -1180,5 + 1648,4 = 467,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_m^0 = \sum S_m^0(\text{productos}) - \sum S_m^0(\text{reactivos}) = [4 S_m^0 (\text{Fe (s)}) + 3 S_m^0 (\text{CO}_2 \text{ (g)})] - [2 S_m^0 (\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (s)}) + 3 S_m^0 (\text{C (s)})]$$

$$\Delta S_m^0 = (4 \cdot 27,3 + 3 \cdot 213,7) - (2 \cdot 87,4 + 3 \cdot 5,7) = 558,4 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Calculamos la temperatura de equilibrio. Para ello, se debe cumplir que $\Delta G_m^0 = 0$, es decir:

$$0 = \Delta H_m^0 - T_{\text{eq}}\Delta S_m^0 \Rightarrow T_{\text{eq}} = \frac{\Delta H_m^0}{\Delta S_m^0} = \frac{467,9 \text{ (kJ mol}^{-1})}{558,4 \cdot 10^{-3} \text{ (kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1})} = 838 \text{ K}$$

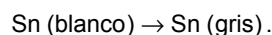
Dado que $\Delta H_m^0 > 0$ y $\Delta S_m^0 > 0$, a partir de la expresión $\Delta G_m^0 = \Delta H_m^0 - T\Delta S_m^0$ podemos deducir que a temperaturas superiores a la de equilibrio (838 K), se cumple que $|T\Delta S_m^0| > |\Delta H_m^0|$ y, por tanto, $\Delta G_m^0 < 0$, por lo que el proceso de reducción del óxido de hierro (III) con carbono es espontáneo.

- 6.48 Los tubos de estaño de los órganos de las iglesias sufren la llamada “peste del estaño”, consistente en que el estaño blanco (forma metálica del estaño) se transforma en estaño gris (forma no metálica, con aspecto de polvo). Determina a partir de qué temperatura se produce la peste del estaño.

Datos. $\Delta H_f^0 [\text{Sn}(\text{blanco})] = 0,00 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_f^0 [\text{Sn}(\text{gris})] = -2,09 \text{ kJ mol}^{-1}$;

$S_m^0 [\text{Sn}(\text{blanco})] = 51,55 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $S_m^0 [\text{Sn}(\text{gris})] = 44,14 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

El proceso que tiene lugar es:



$$\Delta H_m^0 = \sum \Delta H_f^0(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0(\text{reactivos}) = [\Delta H_f^0 (\text{Sn (gris)})] - [\Delta H_f^0 (\text{Sn (blanco)})] = -2,09 - 0 = -2,09 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_m^0 = \sum S_m^0(\text{productos}) - \sum S_m^0(\text{reactivos}) = [S_m^0 (\text{Sn (gris)})] - [S_m^0 (\text{Sn (blanco)})] = 44,14 - 51,55 = -7,41 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Calculamos la temperatura de equilibrio. Para ello, se debe cumplir que $\Delta G_m^0 = 0$, es decir:

$$0 = \Delta H_m^0 - T_{\text{eq}} \Delta S_m^0 \Rightarrow T_{\text{eq}} = \frac{\Delta H_m^0}{\Delta S_m^0} = \frac{-2,09 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}}{-7,41 \cdot 10^{-3} \text{ (kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}} = 282 \text{ K (9,0 } ^\circ\text{C)}$$

Dado que $\Delta H_m^0 < 0$ y $\Delta S_m^0 < 0$, a partir de la expresión $\Delta G_m^0 = \Delta H_m^0 - T \Delta S_m^0$ podemos deducir que a temperaturas inferiores a la de equilibrio (282 K), se cumple que $|T \Delta S_m^0| < |\Delta H_m^0|$ y, por tanto, $\Delta G_m^0 < 0$, por lo que el proceso es espontáneo.

7 Cinética química

- Discute la veracidad de las siguientes afirmaciones.
 - Una reacción fuertemente exotérmica se realiza a gran velocidad. Pon un ejemplo que ilustre tu respuesta.
 - El grado de división de los reactivos solamente influye en la velocidad si la reacción es heterogénea.
 - Un catalizador es un reactivo que disminuye la energía de activación y se consume.
 - Para que una sustancia se transforme en otra diferente, el choque entre sus moléculas debe tener la energía suficiente y la orientación adecuada.

- En un diagrama entálpico, dibuja el mecanismo de:
 - una reacción exotérmica lenta.
 - una reacción endotérmica más rápida que la anterior.

- La reacción entre el monóxido de carbono y el dióxido de nitrógeno para dar dióxido de carbono y óxido nítrico, posee las siguientes energías de activación para la reacción directa e inversa, 134 kJ y 473,5 kJ, respectivamente.
 - Dibuja el mecanismo de reacción en un diagrama de energía y discute la molecularidad de la reacción.
 - Calcula la entalpía de la reacción.

- Razona cómo se verá modificada la velocidad de reacción:
 - al calentar un tubo de ensayo con ácido clorhídrico y cinc.
 - en la reacción anterior se emplea ácido concentrado en lugar de diluido.
 - al añadir un catalizador positivo y un inhibidor.
 - si uno de los reactivos es sólido y se añade en granalla en lugar de en polvo.

- Calcula la ecuación de velocidad de la reacción $A \rightarrow b B$ sabiendo que la constante de velocidad de la reacción es $4,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ y que, si la concentración del reactivo es de $6,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, la velocidad tiene un valor de $2,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$. ¿Cuál es el orden de la reacción?

- Calcula la energía de activación para cierta reacción de descomposición, si a 298 K la constante de velocidad vale $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, y el factor preexponencial, $2,69 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$.
 Dato. $R = 8,134 \text{ J K}^{-1}$.

7. Discute la veracidad de las siguientes cuestiones.

- Cuando a una reacción química se añade un catalizador negativo o inhibidor aumenta la variación de entalpía del proceso.
- Al aumentar la temperatura del proceso aumenta la velocidad si la reacción es endotérmica y disminuye si es exotérmica.
- La energía de activación es relativamente pequeña para reacciones exotérmicas.

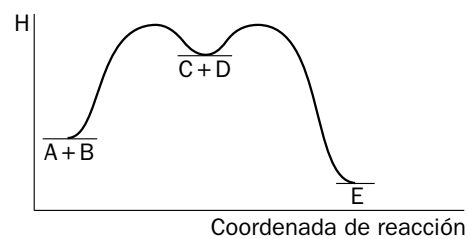
8. Para una reacción química entre dos reactivos, A y B, se han obtenido los siguientes datos:

Experiencia	[A] (mol L ⁻¹)	[B] (mol L ⁻¹)	v (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
I	0,2	0,2	$2,7 \cdot 10^{-3}$
II	0,4	0,2	$5,4 \cdot 10^{-3}$
III	0,4	0,4	$10,8 \cdot 10^{-3}$

A partir de estos datos:

- determina la ecuación de velocidad.
- calcula el valor de la constante de equilibrio.

9. La gráfica adjunta corresponde a la siguiente serie de reacciones: $A + B \rightarrow C + D \rightarrow E$.



Interprétala discutiendo, la energía de activación, su espontaneidad o no, la velocidad de reacción y desprendimiento o la absorción de energía.

10. Escribe la ecuación de velocidad de la reacción $2 A + 2 B \rightarrow C + 2 D$, sabiendo que el orden total de la reacción es 3 y que si se duplica la concentración de la especie B se cuadruplica la velocidad. ¿Es dicha reacción tetramolecular?

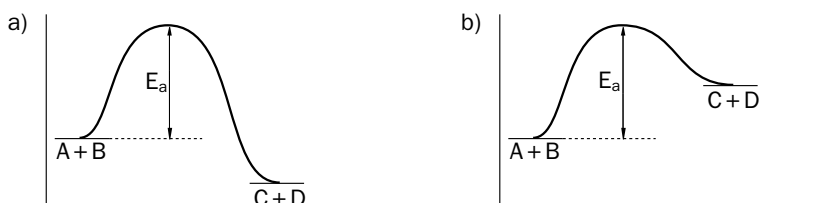
11. Al aumentar la temperatura de la reacción de 25 °C a 35 °C la constante de velocidad se multiplica por 10. ¿Cuál es el valor de la energía de activación?

Solucionario

1. Las afirmaciones son:

- a) falsa. Una reacción exotérmica es aquella en la que se desprende energía, lo cual no tiene nada que ver con su rapidez. Por ejemplo, la combustión del carbón es fuertemente exotérmica y su velocidad es pequeña.
- b) verdadera. Solo si fuera heterogénea, el área de contacto entre los reactivos y, por tanto, la velocidad de reacción aumentarían, ya que en ese caso el grado de división sería mayor.
- c) falsa. Un catalizador positivo disminuye la energía de activación, pero no se consume, ya que al final se libera de nuevo (aunque puede aparecer en otro estado).
- d) verdadera. La energía mínima para que tenga lugar la reacción es la energía de activación y además, como establece la teoría de colisiones, su orientación debe ser una determinada.

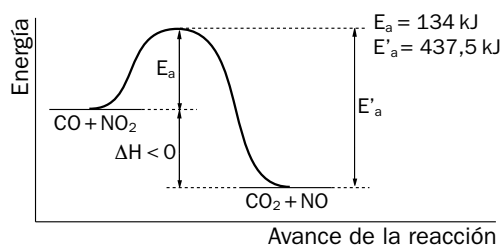
2.



En el caso a), como la energía de activación es elevada, la constante de velocidad será pequeña y, en consecuencia, también la velocidad. Lo contrario pasa en el caso b).

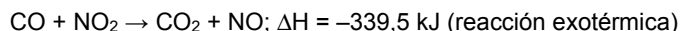
3. Para la reacción indicada:

- a) La reacción es bimolecular, ya que intervienen dos moléculas de reactivos (CO y NO₂) en la reacción elemental.



- b) Como se ve en el gráfico:

$$E_a' = E_a + |\Delta H|; |\Delta H| = 473,5 - 134 = 339,5 \text{ kJ}$$



4. Variaciones de la velocidad de reacción.

- a) Al aumentar la temperatura, el valor de la velocidad se incrementa, ya que la energía cinética de las moléculas también aumenta, y, en consecuencia, se producen más choques eficaces al superar la energía mínima para que exista reacción.
- b) La velocidad aumenta, ya que existen mayor número de moléculas de los reactivos, por lo que pueden darse mayor número de choques entre moléculas de los mismos que originen productos.
- c) Aumenta la velocidad, ya que un catalizador es una sustancia que disminuye la energía de activación al transcurrir el proceso por otro mecanismo. Lo contrario pasa si se añade un inhibidor.
- d) La velocidad disminuye, ya que el grado de división es menor y, en consecuencia, también lo es el lugar donde se produce la reacción, es decir, la superficie de contacto entre los reactivos.

5. De la ecuación $v = k[A]^n$. Por tanto, $2,6 \cdot 10^{-8} (\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}) = 4,2 \cdot 10^{-6} (\text{s}^{-1}) \cdot (6,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})^n$; $n = 1$.

La ecuación de velocidad es $v = k[A]$, esto es, de primer orden.

6. Según la ecuación de Arrhenius, $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$. Si tomamos logaritmos neperianos, tenemos:

$$\ln k - \ln A = -\frac{E_a}{RT}$$

$$E_a = RT(\ln A - \ln k) = 8,314 \cdot 298 \cdot (\ln(2,69 \cdot 10^{13}) - \ln(1,7 \cdot 10^{-5})) = 1,38 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$$

7. Las afirmaciones son:

- falsa. Un inhibidor es una sustancia que frena una reacción al aumentar su energía de activación. Sin embargo, como todo catalizador, ya sea positivo o negativo, no es capaz de modificar la entalpía (función de estado), ya que es independiente del camino seguido.
- falsa. Siempre que se aumente la temperatura, la velocidad lo hace también, ya que las moléculas poseen mayor energía cinética y, por tanto, se producirá un mayor número de choques eficaces.
- falsa. La energía intercambiada en un proceso depende solo del nivel energético de los reactivos y de los productos, pero no de la energía de activación (diferencia entre el nivel de reactivos y el del estado de transición). La energía de activación influye sobre la velocidad, pero no sobre las magnitudes termodinámicas.

8. Con los datos de la tabla:

- En general, $v = k [A]^x [B]^y$. Para calcular los semiórdenes de reacción, emplearemos esta ecuación para cada experiencia. Así:

$$\text{I. } 2,7 \cdot 10^{-3} = k \cdot 0,2^x \cdot 0,2^y$$

$$\text{II. } 5,4 \cdot 10^{-3} = k \cdot 0,4^x \cdot 0,2^y$$

$$\text{III. } 10,8 \cdot 10^{-3} = k \cdot 0,4^x \cdot 0,4^y$$

$$\text{Al dividir la ecuación I entre la II: } \frac{2,7 \cdot 10^{-3}}{5,4 \cdot 10^{-3}} = \frac{k \cdot 0,2^x \cdot 0,2^y}{k \cdot 0,4^x \cdot 0,2^y}; \frac{2,7}{5,4} = \left(\frac{1}{2}\right)^x; 0,5 = 2^{-x} \Rightarrow x = 1$$

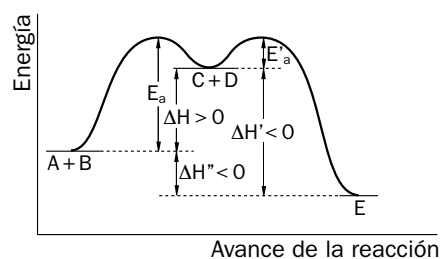
$$\text{Al dividir II entre III: } \frac{5,4 \cdot 10^{-3}}{10,8 \cdot 10^{-3}} = \frac{k \cdot 0,4^x \cdot 0,2^y}{k \cdot 0,4^x \cdot 0,4^y}; \frac{5,4}{10,8} = \left(\frac{1}{2}\right)^y; 0,5 = 2^{-y} \Rightarrow y = 1$$

Por tanto, la ley de velocidad es $v = k [A] [B]$.

- $2,7 \cdot 10^{-3} = k \cdot 0,2 \cdot 0,2$; $k = 0,0675 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

9. Se trata de una serie de reacciones consecutivas donde la velocidad global vendrá dada por la de la reacción más lenta, que es la de mayor energía de activación.

Como $E_a > E'_a$, la primera transformación es más lenta. Sobre la espontaneidad no se puede decir nada, ya que no solo influye el factor entálpico (observado en la reacción), sino también el entrópico, el cual no se especifica. El paso de A + B a C + D es endotérmico, y el de estos a E, exotérmico. El proceso global es exotérmico ($\Delta H'' < 0$).



10. En general, $v = k [A]^x [B]^y$. Por los datos, $x + y = 3$, y la reacción es de orden 2 respecto a la especie B, ya que la velocidad se cuadruplica al duplicarse su concentración:

$$v = k (2[B])^2 [A] = 4 k [A] [B]^2 = 4 v_0$$

Por ello la ecuación será: $v = k [A] [B]^2$. La reacción no es tetramolecular, ya que la molecularidad es el número de moléculas de reactivos que intervienen en el proceso elemental, y la ecuación dada es la reacción global.

11. Según la ecuación de Arrhenius:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{A e^{-\frac{E_a}{RT_2}}}{A e^{-\frac{E_a}{RT_1}}} = 10$$

Si tomamos logaritmos neperianos, tenemos:

$$-\frac{E_a}{RT_2} + \frac{E_a}{RT_1} = \left(\frac{-1}{RT_2} + \frac{1}{RT_1}\right) E_a = \left(\frac{-1}{8,3114 \cdot 308} + \frac{1}{8,314 \cdot 298}\right) E_a = 1,31 \cdot 10^{-5} E_a = \ln 10$$

$$E_a = 175,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

7 Cinética química

EJERCICIOS PROPUESTOS

- 7.1 Para la reacción $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2 (\text{g})$, la velocidad de formación de NO_2 , en cierto intervalo de tiempo, vale $0,004 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. ¿Cuánto vale, en ese intervalo, la velocidad de desaparición de N_2O_4 ?

Dada la estequiometría de la reacción, por cada mol de N_2O_4 que desaparece, se forman 2 mol de NO_2 .

Es decir: $\Delta[\text{NO}_2] = -2 \Delta[\text{N}_2\text{O}_4]$

Por tanto, $v_{\text{desap.}(\text{N}_2\text{O}_4)} = -\frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_4]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} v_{\text{apar.}(\text{NO}_2)} = \frac{1}{2} (0,004 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 0,002 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

- 7.2 ¿En cuál de las siguientes unidades puede expresarse la velocidad de una reacción?:

- $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- c s (siendo c la concentración molar)

La velocidad de una reacción es una magnitud positiva que expresa el cambio de la concentración de un reactivo o un producto con el tiempo. Solo las unidades del apartado a) expresan esa relación.

- 7.3 Da una explicación a los siguientes hechos:

- El ácido clorhídrico concentrado ataca al mármol más rápidamente que el diluido.
- Las luciérnagas lucen con más intensidad en las noches calurosas que las frías.

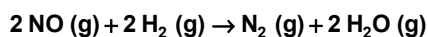
- Al aumentar la concentración de los reactivos, la reacción transcurre más deprisa. Por tanto, la velocidad de la reacción es tanto mayor cuanto más concentrado sea el ácido, pues es uno de los reactivos.
- Cuanto más alta sea la temperatura de un sistema, mayor energía cinética poseen sus moléculas, lo que supone un aumento de la frecuencia con que estas chocan entre sí. Este aumento del número de colisiones moleculares se traduce en el aumento de la velocidad de reacción.

- 7.4 El circonio y otros metales son “pirofóricos”, esto es, pueden arden espontáneamente en el aire si se encuentran finamente divididos.

Sin embargo, en forma de bloque, son estables. ¿Cómo se explica la diferencia?

Cuando se reduce el tamaño de las partículas de un sólido, aumenta la superficie total del mismo, de modo que aumenta el área de contacto con los otros reactivos. Ello se traduce en un aumento de la velocidad de reacción. Por dicha razón, la velocidad de la reacción de un metal con el oxígeno es tanto mayor cuanto más finamente se encuentre dividido el metal.

- 7.5 La ecuación de la velocidad de la reacción:

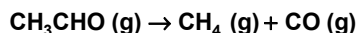


viene dada por la siguiente expresión experimental, $v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$. ¿Cuál es el orden de esta reacción con respecto a cada uno de los reactivos y el orden total?

El valor del exponente al que está elevada la concentración de un reactivo en la ecuación de velocidad se denomina “orden de la reacción con respecto a dicho reactivo”. La suma de todos los exponentes que aparecen en la ecuación de velocidad se llama “orden total” o, simplemente, “orden de la reacción”.

Así, para la reacción cuya ecuación de velocidad es $v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$, es de orden 2 con respecto al reactivo NO, de orden 1 con respecto al reactivo H_2 y de orden total 3.

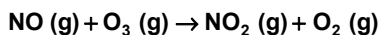
7.6 En cierto rango de temperaturas, la descomposición del etanal:



es una reacción de orden tres medios. Escribe la ecuación de la velocidad.

$$v = k[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

7.7 Para la reacción:

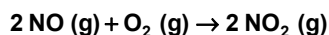


¿se puede predecir la ley de velocidad sabiendo que es una reacción elemental?

En general, en una reacción elemental los exponentes de la ley de velocidad coinciden con los coeficientes de la ecuación correspondiente a la etapa elemental; es decir, el orden de la reacción coincide con la molecularidad. Como la reacción dada es elemental, la ley de velocidad debe ser:

$$v = k[\text{NO}][\text{O}_3]$$

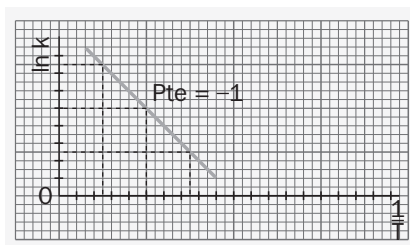
7.8 Indica cuál es la molecularidad de cada una de las dos etapas del mecanismo propuesto en el epígrafe para la reacción:



La primera etapa: $\text{NO (g)} + \text{NO (g)} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2 \text{ (g)}$ es bimolecular (su molecularidad es igual a 2), ya que es una reacción elemental (por ser una etapa del mecanismo) en la que participan dos moléculas.

Por la misma razón, la segunda etapa: $\text{N}_2\text{O}_2 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2 \text{NO}_2 \text{ (g)}$ es también bimolecular.

7.9 Partiendo de la gráfica dada, $\ln k$ frente a $1/T$, de una reacción, determina la energía de activación de la misma.



De acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Tomando logaritmos neperianos, nos queda:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Por tanto, al representar gráficamente el $\ln k$ frente a $1/T$, se obtiene una recta de pendiente $-\frac{E_a}{RT}$. Por tanto, dado que la pendiente es -1 K :

$$-1(\text{K}) = -\frac{E_a}{R} \Rightarrow E_a = R \cdot 1(\text{K}) = 8,31(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}) \cdot 1(\text{K}) = 8,31 \text{Jmol}^{-1}$$

- 7.10 Algunos detergentes para la ropa incorporan en su fórmula enzimas tales como la lipasa. ¿Cuál es la función de estas enzimas?**

Aumentar la velocidad de la reacción de descomposición de las grasas presentes en la ropa.

- 7.11 ¿Cuál es el papel de la especie ClO en la descomposición de ozono catalizada por átomos de cloro, cuyas etapas se describen en el texto?**

Es un intermediario de reacción, ya que se produce en una etapa del mecanismo y desaparece en otra etapa posterior.

EJERCICIOS Y PROBLEMAS

VELOCIDAD DE REACCIÓN. FACTORES DE QUE DEPENDE

- 7.12 La lejía es una disolución de hipoclorito de sodio, NaClO, en agua. Se descompone según:**



A temperatura ambiente, la reacción es muy lenta, pero cuando se calienta a 80 °C, la velocidad de formación de NaCl es de 2,8 mol L⁻¹ min⁻¹. Calcula la velocidad de desaparición de NaClO y la velocidad única de reacción.

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, se forman 2 mol de NaCl por cada 3 mol de NaClO que desaparecen. Es decir,

$$\Delta[\text{NaCl}] = -\frac{2}{3} \Delta[\text{NaClO}]$$

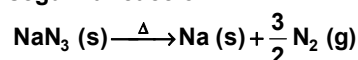
Por tanto:

$$v_{\text{desaparición NaClO}} = -\frac{\Delta[\text{NaClO}]}{\Delta t} = \frac{3}{2} \frac{\Delta[\text{NaCl}]}{\Delta t} = \frac{3}{2} v_{\text{aparición NaCl}} = \frac{3}{2} \cdot 2,8 \text{ (mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}) = 4,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

La velocidad única de reacción es:

$$v = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{NaClO}]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NaCl}]}{\Delta t} = \frac{1}{3} \cdot 4,2 \text{ (mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}) = 1,4 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

- 7.13 La azida de sodio, NaN₃, se utiliza en los airbags. Aunque es estable a temperatura ambiente, por encima de los 275 °C, se descompone según la reacción:**



La reacción es tan rápida que en 40 milisegundos se descompone un mol de NaN₃, produciendo unos 35 L de gas N₂, que infla la bolsa del airbag. Calcula la velocidad media de aparición de nitrógeno.

Expresada en litros de nitrógeno producidos por segundo, la velocidad de aparición de N₂ resulta:

$$v_{\text{aparición N}_2} = \frac{\Delta V_{\text{N}_2}}{\Delta t} = \frac{35 \text{ (L)}}{4 \cdot 10^{-2} \text{ (s)}} = 875 \text{ L s}^{-1}$$

- 7.14 Algunos fuegos artificiales emiten una luz muy brillante debido a la combustión de magnesio metálico. ¿Tiene importancia el tamaño de las piezas de magnesio utilizadas? ¿Qué ocurriría si se utilizaran piezas grandes?**

Si las piezas de magnesio fueran muy grandes, el área superficial en contacto con el oxígeno sería muy pequeña y, en consecuencia, la velocidad de la reacción de combustión sería demasiado pequeña, por lo que no se observaría emisión de luz.

7.15 El N_2O , conocido como “gas de la risa”, es inestable y se descompone en sus elementos:



Dado que el N_2O proporciona un mol de O_2 por cada 2 moles de N_2 ; mientras que el aire solo proporciona un mol de O_2 por cada 4 moles de N_2 , una vela arde brillantemente en su seno. Sin embargo, como ya observó J. Priestly en 1771, un ratón no puede vivir en este gas. Explica por qué.

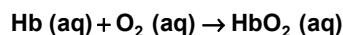
A temperatura ambiente, la velocidad de descomposición de N_2O en $\text{N}_2 (\text{g})$ y $\text{O}_2 (\text{g})$ es extremadamente baja. Por tanto, la cantidad de oxígeno presente en un recipiente lleno de N_2O es despreciable.

7.16 El azúcar se oxida en las células del cuerpo a 37°C . Sin embargo, fuera del cuerpo, dicha reacción solo ocurre a temperaturas superiores a 600°C . ¿Cómo se puede explicar esta diferencia?

La energía de activación, E_a , de la reacción de oxidación de la glucosa es muy alta. Por ello, en ausencia de un catalizador, se necesitan temperaturas muy altas para que transcurra a una velocidad apreciable. Sin embargo, en presencia de un catalizador adecuado que proporcione un camino de reacción con una energía de activación baja, E_a , la reacción transcurre a una velocidad alta incluso a la temperatura baja del cuerpo humano.

ORDEN DE REACCIÓN Y LEY DE VELOCIDAD

7.17 La hemoglobina (Hb) en la sangre se une al oxígeno formando oxihemoglobina (HbO_2), que transporta el oxígeno a los tejidos del cuerpo. La reacción correspondiente:



es de primer orden con respecto a la hemoglobina y de primer orden con respecto al oxígeno disuelto, con una constante de velocidad igual a $4 \cdot 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Calcula la velocidad inicial con la que la hemoglobina se unirá al oxígeno si la concentración de hemoglobina es $2,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ y la de oxígeno es $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

La reacción es de primer orden respecto a ambos reactivos, por lo que la ley de velocidad es: $v = k[\text{Hb}][\text{O}_2]$

Sustituyendo los valores dados de las concentraciones y de la constante de velocidad, se obtiene:

$$v = k[\text{Hb}][\text{O}_2] = 4 \cdot 10^7 (\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) \cdot 2,5 \cdot 10^{-9} (\text{mol L}^{-1}) \cdot 4,0 \cdot 10^{-5} (\text{mol L}^{-1}) = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

7.18 La ley de velocidad determinada experimentalmente para cierta reacción es: $v = k[\text{A}]^2 [\text{B}]$. Explica qué pasa con la velocidad de dicha reacción cuando:

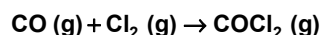
- Se triplica la concentración de A.
- Se reduce a la mitad la concentración de A.
- Se duplica la concentración de B.

Según la ecuación de velocidad determinada experimentalmente, la velocidad es proporcional al cuadrado de la concentración del reactivo A. Por tanto,

- Si triplicamos la concentración de A, manteniendo constante la de B, la velocidad se multiplica por $3^2 = 9$.
- Si la concentración de A se reduce a la mitad, la velocidad se multiplica por $\left(\frac{1}{2}\right)^2 = \frac{1}{4}$, esto es, la velocidad se reduce a la cuarta parte.
La velocidad es directamente proporcional a la concentración del reactivo B. Por tanto,
- Si duplicamos la concentración de B, manteniendo constante la de A, la velocidad se duplica.

Solucionario

7.19 Entre las sustancias utilizadas en la guerra química, el fosgeno (COCl_2) es el responsable del mayor número de muertes. Se produce a partir del CO y Cl_2 :



a) Determina la ley de velocidad para la reacción a partir de los datos de la tabla.

Concentración inicial (mol L^{-1})		Velocidad inicial de formación de COCl_2 ($\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
[CO]	[Cl ₂]	
0,12	0,20	0,121
0,24	0,20	0,241
0,24	0,40	0,682

b) Calcula la constante de velocidad, k.

a) En principio, esperamos que la ley de velocidad sea de la forma:

$$v = k[\text{CO}]^m [\text{Cl}_2]^n$$

Dividiendo el valor de la velocidad, v_2 , de la experiencia 2 por el correspondiente a la experiencia 1, v_1 :

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k[\text{CO}]_2^m [\text{Cl}_2]_2^n}{k[\text{CO}]_1^m [\text{Cl}_2]_1^n}, \frac{0,241}{0,121} = \frac{k(0,24)^m (0,20)^n}{k(0,12)^m (0,20)^n}; 2 = \left(\frac{0,24}{0,12}\right)^m; 2 = 2^m; m = 1 \text{ (orden 1 respecto a CO)}$$

Dividiendo el valor de la velocidad, v_3 , de la experiencia 3 por el correspondiente a la experiencia 2, v_2 :

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{k[\text{CO}]_3^m [\text{Cl}_2]_3^n}{k[\text{CO}]_2^m [\text{Cl}_2]_2^n}, \frac{0,682}{0,241} = \frac{k(0,24)(0,40)^n}{k(0,24)(0,20)^n}; 2,83 = \left(\frac{0,40}{0,20}\right)^n; 2,83 = 2^n; n = \frac{3}{2} \text{ (orden } \frac{3}{2} \text{ respecto a Cl}_2\text{)}$$

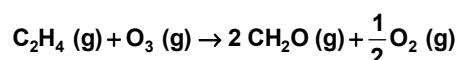
La ley de velocidad es:

$$v = k[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}$$

b) Despejando k, y sustituyendo los datos de cualquier experiencia:

$$k = \frac{v_1}{[\text{CO}]_1 [\text{Cl}_2]_1^{3/2}} = \frac{0,121 \text{ (mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})}{0,12 \text{ (mol L}^{-1}) \cdot 0,20^{3/2} \text{ (mol L}^{-1})^{3/2}} = 11 \text{ L}^{3/2} \text{ mol}^{-3/2} \text{ s}^{-1}$$

7.20 Uno de los principales irritantes oculares del smog es el formaldehído, CH_2O , que se forma en la reacción:



a) Determina la ley de velocidad para la reacción.

b) Determina la constante de velocidad, k.

c) Calcula la velocidad de reacción cuando $[\text{C}_2\text{H}_4]$ y $[\text{O}_3]$ son ambas $3,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

Concentración inicial (mol L^{-1})		Velocidad inicial de formación de CH_2O ($\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
[C ₂ H ₄]	[O ₃]	
$0,5 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-12}$
$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$3,0 \cdot 10^{-12}$
$1,0 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$4,0 \cdot 10^{-12}$

- a) En principio, esperamos que la ley de velocidad sea de la forma: $v = k[\text{C}_2\text{H}_4]^m [\text{O}_3]^n$

Dividiendo el valor de la velocidad, v_2 , de la experiencia 2 por el correspondiente a la experiencia 1, v_1 , y de acuerdo con la ley de velocidad, resulta:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k[\text{C}_2\text{H}_4]_2^m [\text{O}_3]_2^n}{k[\text{C}_2\text{H}_4]_1^m [\text{O}_3]_1^n}; \frac{3,0 \cdot 10^{-12}}{1,0 \cdot 10^{-12}} = \frac{k(1,5 \cdot 10^{-7})^m (1,0 \cdot 10^{-8})^n}{k(0,5 \cdot 10^{-7})^m (1,0 \cdot 10^{-8})^n}; 3 = \left(\frac{1,5}{0,5}\right)^m; 3 = 3^m; m = 1. \text{ Orden 1 en } \text{C}_2\text{H}_4.$$

Dividiendo el valor de la velocidad de la experiencia 3, v_3 , por el correspondiente a la experiencia 1, v_1 , y de acuerdo con la ley de velocidad, resulta:

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{k[\text{C}_2\text{H}_4]_3^m [\text{O}_3]_3^n}{k[\text{C}_2\text{H}_4]_1^m [\text{O}_3]_1^n}; \frac{4,0 \cdot 10^{-12}}{1,0 \cdot 10^{-12}} = \frac{k(1,0 \cdot 10^{-7})(2,0 \cdot 10^{-8})^n}{k(0,5 \cdot 10^{-7})(1,0 \cdot 10^{-8})^n}; 4 = 2 \cdot 2^n; 2 = 2^n; n = 1. \text{ Orden 1 en el reactivo } \text{O}_3.$$

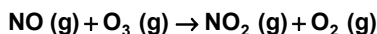
Por tanto, la ley de velocidad es: $v = k[\text{C}_2\text{H}_4][\text{O}_3]$.

- b) Despejando k , y sustituyendo los datos de cualquier experiencia:

$$k = \frac{v_1}{[\text{C}_2\text{H}_4]_1 [\text{O}_3]_1} = \frac{1,0 \cdot 10^{-12} \text{ (molL}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}}{0,5 \cdot 10^{-7} \text{ (molL}^{-1}\text{)} \cdot 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ (molL}^{-1}\text{)}} = 2,0 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

- c) Sustituyendo en la ecuación cinética: $v = k[\text{C}_2\text{H}_4][\text{O}_3]; v = 2 \cdot 10^3 \cdot (3 \cdot 10^{-7})^2 = 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ molL}^{-1} \text{ s}^{-1}$

7.21 La siguiente reacción está implicada en la formación del smog que contamina el aire:



Se ha comprobado que esta reacción es de primer orden con respecto a ambos reactivos, el ozono y el NO, y su constante de velocidad es $1,2 \cdot 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Calcula la concentración de NO_2 formada por segundo en un aire contaminado en el cual la concentración de O_3 es $1,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, y la de NO, $2,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

Dado que la reacción es de primer orden con respecto a los dos reactivos, la ecuación de velocidad viene dada por la expresión:

$$v = k[\text{NO}][\text{O}_3]$$

Sustituyendo los valores en la ley de velocidad, se obtiene:

$$v = k[\text{NO}][\text{O}_3]; v = 1,2 \cdot 10^7 \text{ (mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}\text{)} \cdot 2,6 \cdot 10^{-8} \text{ (molL}^{-1}\text{)} \cdot 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ (molL}^{-1}\text{)} = 5,0 \cdot 10^{-9} \text{ molL}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

7.22 Cuando se estudian reacciones gaseosas, tales como las que ocurren en la atmósfera, los químicos suelen expresar la velocidad en términos de presión.

- a) ¿Cómo se expresa la ley general de velocidad en términos de presión?

- b) Si una velocidad de reacción tiene unidades de torr s^{-1} , ¿cuáles son las unidades de k para una reacción de primer orden? ¿Y para una de segundo orden?

- a) Sustituyendo en la ley de velocidad las concentraciones de los reactivos, elevadas a su orden de reacción respectivo, por sus presiones parciales, se obtiene la expresión:

$$v = k(p_A)^m (p_B)^n$$

- b) Para una reacción de primer orden, $v = kp$. Despejando la constante de velocidad, resulta: $k = \frac{v}{p}$. En

consecuencia, las unidades de k , cuando la presión se mide en torr, son: $k = \frac{v}{p} \xrightarrow{\text{unidades}} \frac{\text{torr s}^{-1}}{\text{torr}} = \text{s}^{-1}$

Para una reacción de segundo orden, $v = kp^2$. Despejando la constante de velocidad, resulta: $k = \frac{v}{p^2}$. Así,

las unidades de k , cuando la presión se mide en torr, son: $k = \frac{v}{p^2} \xrightarrow{\text{unidades}} \frac{\text{torr s}^{-1}}{\text{torr}^2} = \text{torr}^{-1} \text{ s}^{-1}$

MECANISMOS DE REACCIÓN

7.23 La ley de velocidad para la reacción global:



es de primer orden en el cloruro de nitrilo: $v = k[\text{NO}_2\text{Cl}]$. Explica por qué su mecanismo no puede ser la simple reacción elemental $2 \text{NO}_2\text{Cl} (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$.

En una reacción elemental, los exponentes de la ley de velocidad coinciden con los coeficientes de la ecuación correspondiente a la etapa elemental; es decir, el orden de la reacción coincide con la molecularidad. Por tanto, si la reacción dada fuese elemental, la ley de velocidad debería ser:

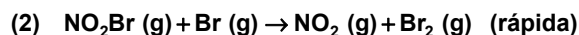
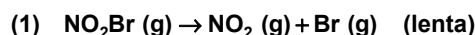
$$v = k[\text{NO}_2]^2$$

Es decir, la reacción debería ser de segundo orden. Dado que la ecuación de velocidad experimental es de primer orden, la reacción no puede ser elemental.

7.24 El bromuro de nitrilo se descompone en dióxido de nitrógeno y bromo:



El mecanismo propuesto es:

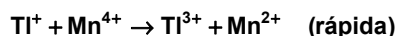
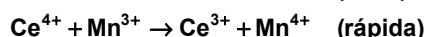
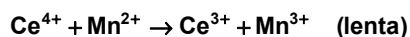


Escribe la ley de velocidad predicha para este mecanismo.

La etapa más lenta del mecanismo es la determinante de la velocidad. En este caso, por tanto, la velocidad viene determinada por la etapa primera. Como las etapas de un mecanismo son reacciones elementales, la molecularidad de una etapa coincide con el orden. Por tanto, la ley de velocidad de la reacción dada es:

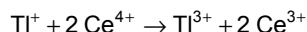
$$v = k[\text{NO}_2\text{Br}]$$

7.25 Los envenenadores han utilizado mucho las sales de talio (I), para deshacerse de sus víctimas, tanto en la realidad como en la ficción. En disolución acuosa, el ion cerio (IV) oxida al talio (I). Los pasos elementales, en presencia de Mn (II) son:



- Escribe la ecuación de la reacción química global.
- Identifica el catalizador y los intermediarios.
- ¿Qué distingue a un catalizador de un intermediario?
- Deduce la ley de velocidad.

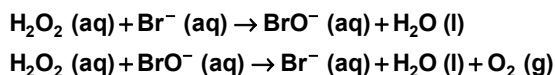
a) Sumando las tres etapas de que consta el mecanismo, la reacción global de la reacción resulta:



- El ion Mn^{2+} actúa como catalizador. Los iones Mn^{3+} y Mn^{4+} son intermediarios de reacción.
- Un catalizador se consume en una etapa del mecanismo y se regenera en una etapa posterior. Un intermediario de reacción se produce en una etapa y se consume en otra etapa posterior.
- La primera etapa del mecanismo, por ser la más lenta, determina la velocidad de la reacción. Por tanto, y dado que las etapas son reacciones elementales, la ley de velocidad es:

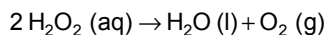
$$v = k[\text{Ce}^{4+}][\text{Mn}^{2+}]$$

7.26 Un mecanismo posible para la descomposición del peróxido de hidrógeno en disolución acuosa es:



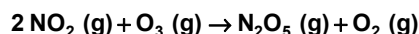
¿Cuál es la ecuación de la reacción global? ¿Qué especie está actuando como un catalizador? ¿Hay algún intermediario de la reacción?

Sumando las dos etapas de que consta el mecanismo, la reacción global de la reacción resulta:



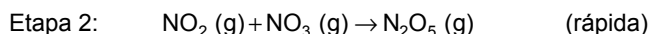
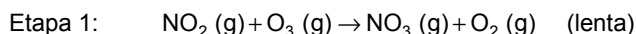
El Br^- actúa como catalizador, ya que se consume en una etapa del mecanismo y se regenera en otra posterior. El BrO^- es un intermediario de la reacción, ya que se produce en una etapa y se consume en otra posterior.

7.27 La reacción entre el ozono y el dióxido de nitrógeno



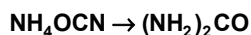
tiene la ley de velocidad experimental $v = k[\text{NO}_2][\text{O}_3]$. Durante la reacción se ha podido detectar la presencia de NO_3 como especie intermedia. Propón un mecanismo factible para la reacción.

Para que el mecanismo sea compatible con la ley de velocidad experimental, la etapa lenta debe ser un proceso bimolecular que implique la colisión de una molécula de NO_2 con otra de O_3 . Un mecanismo posible es:

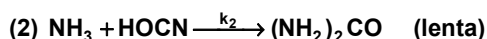
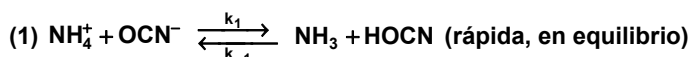


Es importante resaltar que la ley de velocidad deducida a partir del mecanismo propuesto debe coincidir con la ley de velocidad observada, pero esto no prueba que el mecanismo propuesto sea el correcto: puede ocurrir que algún otro mecanismo conduzca a la misma ecuación de velocidad. Los datos cinéticos pueden apoyar un mecanismo y descartar otros; nunca probar que un mecanismo dado es el correcto.

7.28 La síntesis de la urea, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, por calentamiento del cianato de amonio, NH_4OCN , disuelto en agua:



realizada en 1828, se considera un hito en la historia de la Química. Un mecanismo propuesto es:



¿Cuál es la ley de velocidad predicha para este mecanismo? ("En equilibrio" significa que la velocidad de la reacción directa es igual a la de la reacción inversa.)

La velocidad de la reacción viene determinada por la etapa 2, ya que es el paso lento del mecanismo. Por tanto:

$$v = k_2 [\text{NH}_3][\text{HOCN}]$$

Como el NH_3 y el HOCN son intermediarios de la reacción, debemos expresar sus concentraciones en términos de las concentraciones de los reactivos. La velocidad de la etapa 1, en el sentido de izquierda a derecha, es:

$$v_1 = k_1 [\text{NH}_4^+][\text{OCN}^-]$$

Y la velocidad de la reacción en el sentido de derecha a izquierda, viene dada por la expresión:

$$v_{-1} = k_{-1} [\text{NH}_3][\text{HOCN}]$$

Dado que la etapa 1 alcanza el equilibrio, la velocidad debe ser la misma en los dos sentidos ($v_1 = v_{-1}$):

$$k_1 [\text{NH}_4^+][\text{OCN}^-] = k_{-1} [\text{NH}_3][\text{HOCN}] \Rightarrow [\text{NH}_3][\text{HOCN}] = \frac{k_1 [\text{NH}_4^+][\text{OCN}^-]}{k_{-1}}$$

Sustituyendo en la expresión de velocidad anterior, se obtiene: $v = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [\text{NH}_4^+][\text{OCN}^-]$

ENERGÍA DE ACTIVACIÓN. CATÁLISIS

- 7.29** Indica, razonadamente, cuál o cuáles de las afirmaciones siguientes sobre catalizadores son ciertas:
- Un catalizador heterogéneo actúa mediante la unión de una o más de las moléculas que sufren la reacción a la superficie del catalizador.
 - Las enzimas son proteínas que se encuentran de forma natural en los sistemas biológicos y que actúan en ellos como un catalizador.
 - Un catalizador cambia la vía de una reacción de modo que la reacción se hace más exotérmica.
- a) Cierto. El mecanismo más común de la catálisis heterogénea se basa en la adsorción de las moléculas reaccionantes (generalmente, gases) en la superficie del catalizador (generalmente, un sólido).
- b) Cierto. Se denominan enzimas a los catalizadores de las reacciones que tienen lugar en los sistemas biológicos, siendo proteínas desde el punto de vista químico.
- c) Falso. La presencia de un catalizador positivo suministra un camino de reacción con una energía de activación menor, lo que se traduce en un aumento de la velocidad de reacción. El catalizador aumenta tanto la velocidad de la reacción directa como la de la reacción inversa, de modo que el estado de equilibrio se alcanza antes, pero las magnitudes termodinámicas, tales como ΔH , no se ven afectadas.
- 7.30** Dos reacciones tienen idénticos valores de la energía de activación, E_a . ¿Asegura esto que las dos reacciones tengan el mismo valor de la constante de velocidad, k , cuando se lleven a cabo a la misma temperatura?

No, ya que, de acuerdo con la ecuación de Arrhenius, $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$, la constante de velocidad, k , depende de la energía de activación y de la temperatura y, además, del parámetro A (factor de frecuencia).

- 7.31** Considerando que se necesita muy poca energía para convertir el grafito en diamante, ¿cómo se explica la gran dificultad para conseguir dicha conversión?

La energía de activación es muy alta, lo que se traduce en una velocidad de reacción muy pequeña.

- 7.32** Una manzana magullada se pudre, a temperatura ambiente (20 °C), en aproximadamente 4 días. Si se mantiene refrigerada a 0 °C, la misma extensión de putrefacción ocurre en 16 días. ¿Cuál es la energía de activación para la reacción de putrefacción?

Dato. $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Tomando logaritmos neperianos, nos queda:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Si utilizamos los subíndices 1 y 2 para referirnos a las dos temperaturas dadas, 0 °C y 20 °C, respectivamente, y dado que A , E_a y R son constantes, obtenemos:

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1} \quad \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

Restando las dos ecuaciones anteriores, resulta:

$$\ln k_2 - \ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_2} - \left(-\frac{E_a}{RT_1} \right) \Rightarrow \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Las velocidades son proporcionales a los valores de la constante de velocidad. Por otra parte, la velocidad de una reacción es inversamente proporcional al tiempo que tarda en producirse. En consecuencia:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{v_2}{v_1} = \frac{4 \text{ (días}^{-1}\text{)}}{16 \text{ (días}^{-1}\text{)}} = 4$$

$$\ln 4 = \frac{E_a}{8,314 \text{ (Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}} \left(\frac{1}{273 \text{ (K)}} - \frac{1}{293 \text{ (K)}} \right) = \frac{E_a}{8,314 \text{ (Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}} \cdot 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ (K}^{-1}\text{)}$$

$$E_a = 4,60 \cdot 10^4 \text{ Jmol}^{-1} = 46 \text{ kJmol}^{-1}$$

En la ecuación de Arrhenius, la temperatura debe expresarse en la escala absoluta (es decir, en grados Kelvin).

7.33 Las enzimas del hígado catalizan un gran número de reacciones que degradan sustancias tóxicas.

¿Por qué factor cambia la velocidad de una reacción de detoxificación para la cual las enzimas del hígado disminuyen su energía de activación en 18 kJ a 37 °C?

Dato. $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Utilicemos el símbolo prima (') para referirnos a los valores correspondientes a la reacción catalizada. La velocidad de reacción, v , es proporcional a la constante de velocidad, k , de la ecuación de Arrhenius:

$$\frac{v'}{v} = \frac{k'}{k} = \frac{A e^{-\frac{E'_a}{RT}}}{A e^{-\frac{E_a}{RT}}} = e^{\frac{E_a - E'_a}{RT}}$$

De acuerdo con el enunciado, la energía de activación de la reacción catalizada por las enzimas del hígado es 18 kJ mol⁻¹ menos que la de la energía sin catalizar, es decir, $E_a - E'_a = 18 \text{ kJmol}^{-1}$ para una temperatura $T = 310 \text{ K}$. Sustituyendo valores en la ecuación anterior, se obtiene:

$$\frac{k'}{k} = e^{\frac{E_a - E'_a}{RT}} = e^{\frac{18000 \text{ (Jmol}^{-1}\text{)}}{8,314 \text{ (JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{)} \cdot 310 \text{ (K)}}} = 1,1 \cdot 10^3$$

Es decir, la velocidad de la reacción catalizada es $1,1 \cdot 10^3$ veces mayor que la de la reacción sin catalizar.

7.34 A 20 °C, la leche fresca (no pasteurizada) se agria en 9 horas, pero si se mantiene en la nevera a 5 °C, tarda en estropearse 48 horas. Calcula la energía de activación para el proceso de deterioro de la leche fresca.

Dato. $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius, $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$.

Tomando logaritmos neperianos, nos queda: $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$

Utilizamos los subíndices 1 y 2 para referirnos a las dos temperaturas dadas, 5 °C y 20 °C, respectivamente:

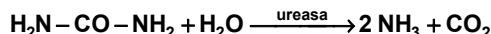
$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1} \quad \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

$$\ln k_2 - \ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_2} - \left(-\frac{E_a}{RT_1} \right) \Rightarrow \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Las velocidades son proporcionales a los valores de la constante de velocidad. Por otra parte, la velocidad de una reacción es inversamente proporcional al tiempo que tarda en producirse. En consecuencia:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{v_2}{v_1} = \frac{9 \text{ (h}^{-1}\text{)}}{48 \text{ (h}^{-1}\text{)}} = \frac{48}{9}; \ln \left(\frac{48}{9} \right) = \frac{E_a}{8,314 \text{ (Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}} \left(\frac{1}{278 \text{ (K)}} - \frac{1}{293 \text{ (K)}} \right); E_a = 7,6 \cdot 10^4 \text{ Jmol}^{-1} = 76 \text{ kJmol}^{-1}$$

7.35 Se ha estudiado la hidrólisis de la urea catalizada por la enzima ureasa:



y se ha observado que, a 21 °C, la energía de activación para la reacción catalizada y sin catalizar es, respectivamente, 43,9 y 134 kJ mol⁻¹. ¿En qué factor aumenta la ureasa la velocidad de hidrólisis de la urea?

Dato. R = 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹

Con el símbolo prima (') definimos los valores correspondientes a la reacción catalizada. Como la velocidad de reacción, v, es proporcional a la constante de velocidad, k, de la ecuación de Arrhenius, se obtiene:

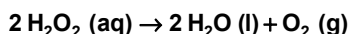
$$\frac{v'}{v} = \frac{k'}{k} = \frac{A e^{-\frac{E'_a}{RT}}}{A e^{-\frac{E_a}{RT}}} = e^{\frac{E_a - E'_a}{RT}}$$

De acuerdo con el enunciado, la diferencia de energía de activación de la reacción catalizada y de la reacción sin catalizar es $E_a - E'_a = 134\,000 \text{ (kJ mol}^{-1}) - 43\,900 \text{ (kJ mol}^{-1})$ para una temperatura $T = 294 \text{ K}$. Sustituyendo valores en la ecuación anterior, se obtiene:

$$\frac{k'}{k} = e^{\frac{E_a - E'_a}{RT}} = e^{\frac{134\,000 \text{ (J mol}^{-1}) - 43\,900 \text{ (J mol}^{-1})}{8,314 \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \cdot 294 \text{ (K)}}} = 1,0 \cdot 10^{16}$$

Es decir, la velocidad de la reacción catalizada es 10¹⁶ veces mayor que la de la reacción sin catalizar.

7.36 La energía de activación para la descomposición del peróxido de hidrógeno:



es 42 kJ mol⁻¹; en cambio, cuando la reacción está catalizada por la enzima catalasa, vale 7,0 kJ mol⁻¹. Calcula a qué temperatura la velocidad de la reacción sin catalizar es igual a la velocidad de la reacción, a 20 °C, catalizada por la catalasa. Se supone que el factor de frecuencia es el mismo en ambos casos.

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius, a 20 °C:

$$k_{\text{cat}, 293 \text{ K}} = A e^{-\frac{E_{a, \text{cat}}}{RT}} = A e^{-\frac{E_{a, \text{cat}}}{R(293 \text{ K})}}$$

La constante de velocidad de la reacción sin catalizar es:

$$k_{\text{no cat}, T} = A e^{-\frac{E_{a, \text{no cat}}}{RT}}$$

Las velocidades serán iguales cuando las constantes de equilibrio sean iguales. Por tanto:

$$k_{\text{cat}, 293 \text{ K}} = k_{\text{no cat}, T} \Rightarrow A e^{-\frac{E_{a, \text{cat}}}{R(293 \text{ K})}} = A e^{-\frac{E_{a, \text{no cat}}}{RT}} \Rightarrow \frac{E_{a, \text{cat}}}{293 \text{ (K)}} = \frac{E_{a, \text{no cat}}}{T}$$

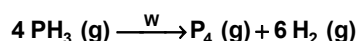
Despejando T y sustituyendo los valores de la energía de activación para la reacción catalizada y sin catalizar:

$$T = 293 \text{ (K)} \frac{E_{a, \text{no cat}}}{E_{a, \text{cat}}} = 293 \text{ (K)} \frac{42 \text{ (kJ mol}^{-1})}{7,0 \text{ (kJ mol}^{-1})} = 1,8 \cdot 10^3 \text{ K}$$

7.37 Un aumento de 10 °C en la temperatura raramente duplica la energía cinética de las partículas y, por tanto, el número de choques no se duplica. Sin embargo, este aumento de la temperatura puede ser suficiente para duplicar la velocidad de una reacción química. ¿Cómo se puede explicar esto?

Aunque el aumento en el número de choques sea pequeño al elevar la temperatura 10 °C, sí aumenta considerablemente el número de moléculas que poseen la energía suficiente para remontar la barrera de la energía de activación. Esto explica que el número de choques eficaces prácticamente se duplique.

- 7.38 Muchas reacciones que implican catálisis heterogénea son de orden cero. Un ejemplo es la descomposición de la fosfina (PH_3 , un gas muy tóxico utilizado como fumigante) en presencia de tungsteno, a presión suficientemente alta:



¿Cómo puede explicarse que la velocidad de la reacción no dependa en absoluto de la concentración de la sustancia que se descompone?

En la catálisis heterogénea, la velocidad está determinada por el área de la superficie del catalizador, y no por las concentraciones o presiones de los reactivos.

- 7.39 Dos reacciones similares tienen la misma constante de velocidad a 25°C , pero a 35°C , una de las reacciones tiene una constante de velocidad mayor que la otra.

a) Da una explicación a este hecho.

b) ¿Cuál de las dos reacciones tiene una energía de activación más alta?

a) La constante de velocidad depende de varios factores: el factor de frecuencia (A), la energía de activación (E_a) y la temperatura (T), de acuerdo con la ecuación de Arrhenius, $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$.

A 25°C , $k_1 = k_2 \Rightarrow A_1 e^{-\frac{E_{a1}}{RT}} = A_2 e^{-\frac{E_{a2}}{RT}}$; pero esto no requiere que $A_1 = A_2$ ni que $E_{a1} = E_{a2}$, de modo que a una T distinta de 25°C la coincidencia casual de $k_1 = k_2$ ya no se produce: $A_1 e^{-\frac{E_{a1}}{RT'}} \neq A_2 e^{-\frac{E_{a2}}{RT'}}$.

b) Tomando logaritmos neperianos, la ecuación de Arrhenius puede escribirse como: $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$

Esta expresión indica que la gráfica obtenida al representar $\ln k$ frente a $\left(\frac{1}{T} \right)$ es una línea recta, de pendiente $-\frac{E_a}{R}$, lo que revela que cuanto mayor sea la energía de activación, E_a , más sensible es la constante de velocidad, k , a los cambios de temperatura. Así, de las dos reacciones dadas, la de mayor energía de activación experimentará un mayor aumento de la constante k al elevar la temperatura.

CONCENTRACIÓN DEL REACTIVO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO

- 7.40 El peróxido de benzoílo, la sustancia más utilizada contra el acné, se descompone siguiendo una cinética de primer orden con una semivida de $9,8 \cdot 10^3$ días cuando se refrigera. ¿En cuánto tiempo pierde el 5% de su potencia?

La ecuación integrada de velocidad para una reacción de primer orden es: $[A] = [A]_0 e^{-kt}$,

donde la constante de velocidad, k , está relacionada con la semivida, $t_{1/2}$, por la expresión: $k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$

Se pierde el 5% de potencia cuando la concentración de peróxido de benzoílo haya disminuido un 5%, es decir, cuando su concentración sea un 95% de la inicial: $[A] = 0,95[A]_0$.

Sustituyendo en la ecuación integrada de velocidad, se tiene: $[A] = 0,95[A]_0 = [A]_0 e^{-kt} \Rightarrow 0,95 = e^{-kt}$

Tomando logaritmos y expresando k en función de la semivida: $\ln 0,95 = -kt \Rightarrow t = -\frac{\ln 0,95}{k} = -\frac{\ln 0,95}{\ln 2} t_{1/2}$

Sustituyendo el valor dado de la semivida, resulta: $t = -\frac{\ln 0,95}{\ln 2} t_{1/2} = -\frac{\ln 0,95}{\ln 2} \cdot 9,8 \cdot 10^3 (\text{días}) = 7,3 \cdot 10^2$ días

- 7.41** Un bioquímico estudia la descomposición del insecticida DDT en el suelo y encuentra que decae en una reacción de primer orden, con una semivida de 12 años.

¿Cuánto tiempo debe transcurrir para que el DDT en una muestra del suelo disminuya desde 550 ppbm a 20 ppbm? ("ppbm" significa 'partes por billón en masa'.)

La ecuación integrada de velocidad para una reacción de primer orden es: $[A] = [A]_0 e^{-kt}$

Despejando el tiempo y expresando la constante de velocidad, k , en función de la semivida, $t_{1/2}$, resulta:

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \Rightarrow t = \frac{\ln[A]_0 - \ln[A]}{k} = \frac{\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right)}{k} = \frac{\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right)}{\ln 2} t_{1/2}; t = \frac{\ln\left(\frac{550}{20}\right)}{\ln 2} \cdot 12 \text{ (años)} = 57 \text{ años}$$

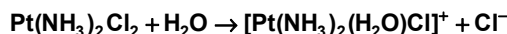
- 7.42** La aspirina se descompone en el cuerpo en un proceso de primer orden. La semivida de la aspirina en personas adultas es de 3,7 horas. Calcula cuánta aspirina permanece en el torrente sanguíneo después de 24 horas, a partir de una dosis de 160 mg.

Puesto que la masa es proporcional a la concentración, la ecuación integrada de velocidad para una reacción de primer orden, $[A] = [A]_0 e^{-kt}$, puede expresarse en términos de masa como: $m = m_0 e^{-kt}$.

Expresando la constante de velocidad, k , en función de la semivida, $t_{1/2}$, resulta: $m = m_0 e^{-\left(\frac{\ln 2}{t_{1/2}}\right)t}$

Sustituyendo valores, se obtiene: $m = 160 \text{ (mg)} e^{-\left(\frac{\ln 2}{3,7 \text{ (h)}}\right) \cdot 24 \text{ (h)}} = 1,78 \text{ mg}$

- 7.43** El cisplatino, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, utilizado en quimioterapia, reacciona con el agua:



Supón que la concentración de cisplatino en el torrente sanguíneo de un paciente es $4,73 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Calcula cuál será la concentración 24 horas más tarde, sabiendo que la reacción es de primer orden con $k = 1,87 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

La ecuación integrada de velocidad para una reacción de primer orden es: $[A] = [A]_0 e^{-kt}$

Sustituyendo valores, se obtiene: $[A] = 4,73 \cdot 10^{-4} \text{ (mol L}^{-1}\text{)} e^{-1,87 \cdot 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)} \cdot 24 \cdot 60 \text{ (min)}} = 3,20 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

- 7.44** El yodo-131 se utiliza para tratar tumores en el tiroides. Su semivida es de 8,1 días. Si un paciente ingiere una muestra que contiene 5,00 mg de I-131, ¿cuánto tiempo será necesario para que solo quede el 25% de este isótopo en el paciente?

Puesto que la masa es proporcional a la concentración, la ecuación integrada de velocidad para una reacción de primer orden, $[A] = [A]_0 e^{-kt}$, puede expresarse en términos de masa como: $m = m_0 e^{-kt}$.

Despejando t en la ecuación anterior y expresando la constante k en función de la semivida, $t_{1/2}$, se obtiene:

$$\ln m = \ln m_0 - kt \Rightarrow t = \frac{\ln m_0 - \ln m}{k} = \frac{\ln\left(\frac{m_0}{m}\right)}{k} = \frac{\ln\left(\frac{m_0}{m}\right)}{\ln 2} t_{1/2}$$

Sustituyendo el valor de la semivida del I-131, el tiempo para el cual $m = 0,25 m_0$, es decir, el tiempo para el cual la masa se ha reducido a un 25% del valor inicial, resulta:

$$t = \frac{\ln\left(\frac{m_0}{m}\right)}{\ln 2} t_{1/2} = \frac{\ln\left(\frac{m_0}{0,25 m_0}\right)}{\ln 2} \cdot 8,1 \text{ (días)} = 16,2 \text{ días}$$

- 7.45 La descomposición del ^{14}C es de primer orden y su semivida vale 5770 años. Mientras vive una planta o un animal, tiene una cantidad constante de ^{14}C en sus moléculas. Cuando el organismo muere, el contenido de ^{14}C disminuye por descomposición radiactiva, y puede estimarse la edad de un organismo antiguo midiendo el contenido residual de ^{14}C .

Si se encontró que el contenido de ^{14}C de una rama de ciprés obtenida en la tumba de Sneferu, un rey del Antiguo Egipto, era el 52,9% del correspondiente a los árboles vivos, ¿cuál es la edad de la rama?

La ecuación integrada de velocidad para una reacción de primer orden en términos de masa es:

$$m = m_0 e^{-kt}$$

Despejando t en la ecuación anterior y expresando la constante k en función de la semivida, $t_{1/2}$, se obtiene:

$$\ln m = \ln m_0 - kt \Rightarrow t = \frac{\ln m_0 - \ln m}{k} = \frac{\ln\left(\frac{m_0}{m}\right)}{k} = \frac{\ln\left(\frac{m_0}{m}\right)}{\ln 2} t_{1/2}$$

Sustituyendo el valor de la semivida del C-14, el tiempo para el cual $m = 0,529 m_0$, resulta:

$$t = \frac{\ln\left(\frac{m_0}{m}\right)}{\ln 2} t_{1/2} = \frac{\ln\left(\frac{m_0}{0,529 m_0}\right)}{\ln 2} \cdot 5770 \text{ (años)} = 5301 \text{ años}$$

- 7.46 La semivida, $t_{1/2}$, de una reacción de segundo orden es inversamente proporcional a la concentración de reactivo. Para la reacción orden $A \rightarrow \text{Productos}$, que es de segundo orden, $t_{1/2}$ es 64,0 s cuando $[A]_0$ es $0,78 \text{ mol L}^{-1}$. Calcula el tiempo necesario para que la concentración de A disminuya a:

a) Un cuarto de su valor inicial.

b) Un dieciseisavo de su valor inicial.

- a) Como la semivida, $t_{1/2}$, de una reacción de segundo orden es inversamente proporcional a la concentración de reactivo, si denominamos $t_{1/2}$ al valor de la semivida cuando la concentración es $[A]_0$, entonces, cuando la concentración es $\frac{[A]_0}{n}$, la semivida es $n t_{1/2}$. Así, por ejemplo, cuando la concentración es $\frac{[A]_0}{2}$, la semivida es $2 t_{1/2}$; cuando la concentración es $\frac{[A]_0}{4}$, la semivida es $4 t_{1/2}$, cuando la concentración es $\frac{[A]_0}{8}$, la semivida es $8 t_{1/2}$, etc.

En consecuencia:

$$[A]_0 \xrightarrow{t = t_{1/2}} \frac{[A]_0}{2} \xrightarrow{t = 2t_{1/2}} \frac{[A]_0}{4} \xrightarrow{t = 4t_{1/2}} \frac{[A]_0}{8} \xrightarrow{t = 8t_{1/2}} \frac{[A]_0}{16}$$

Por tanto, la concentración de A se reduce a un cuarto de su valor inicial al cabo de:

$$t = t_{1/2} + 2t_{1/2} = 3t_{1/2} = 3 \cdot 64 \text{ (s)} = 192 \text{ s}$$

- b) La concentración de A se reduce a un dieciseisavo de su valor inicial (es decir, a $\frac{[A]_0}{16}$), al cabo de:

$$t = t_{1/2} + 2t_{1/2} + 4t_{1/2} + 8t_{1/2} = 15t_{1/2} = 15 \cdot 64 \text{ (s)} = 960 \text{ s}$$

Solucionario

- 7.47 Una licenciada en Química encuentra que el amoníaco se descompone en sus elementos en un proceso de primer orden y obtiene los siguientes datos.

Tiempo (s)	0	1,000	2,000
$[\text{NH}_3]$ (mol L^{-1})	4,000	3,986	3,974

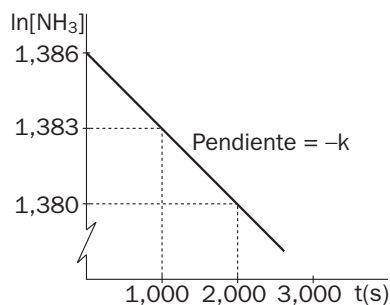
- a) Determina la constante de velocidad por métodos gráficos.
b) Halla la semivida de la descomposición del amoníaco.
- a) La ecuación integrada de velocidad para una reacción de primer orden es:

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

Tomando logaritmos neperianos en la expresión anterior, resulta:

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

Esta última ecuación indica que la representación de la concentración de amoníaco frente al tiempo da una línea recta cuya pendiente es igual a la constante de velocidad cambiada de signo.



La pendiente de la gráfica es $-3,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Por tanto, $k = 3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

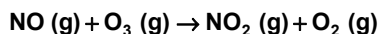
- b) La semivida de la descomposición del amoníaco es:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{3,0 \cdot 10^{-3} (\text{s}^{-1})} = 2,3 \cdot 10^2 \text{ s}$$

(Aunque los datos experimentales se dan con cuatro cifras significativas, el número de cifras significativas de los resultados viene limitado por el procedimiento gráfico: depende de la resolución de las escalas utilizadas en el dibujo de los ejes.)

PROBLEMAS DE SÍNTESIS

7.48 Una de las reacciones implicadas en la destrucción del ozono en la estratosfera es:



Para esta reacción en fase gaseosa, el factor de frecuencia es $6,31 \cdot 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, y la energía de activación, 10 kJ mol^{-1} .

- a) Calcula la constante de velocidad a 370 K .
 b) Suponiendo que se trata de una reacción elemental, calcula la velocidad de reacción a 370 K si: $[\text{NO}] = 0,0010 \text{ mol L}^{-1}$ y $[\text{O}_3] = 0,00050 \text{ mol L}^{-1}$.

a) Sustituyendo los valores dados en la ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} = 6,31 \cdot 10^8 \text{ (L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) \cdot e^{-\frac{1,0 \cdot 10^4 \text{ (J mol}^{-1})}{8,314 \text{ (J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 370 \text{ (K)}}} = 2,4 \cdot 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

- b) Si se supone que la reacción es elemental, la molecularidad coincide con el orden de reacción. Por tanto, la reacción es de primer orden con respecto a los dos reactivos, de manera que la ecuación de velocidad viene dada por la expresión:

$$v = k[\text{NO}][\text{O}_3]$$

Sustituyendo los valores en la ley de velocidad, se obtiene:

$$v = k[\text{NO}][\text{O}_3] = 2,4 \cdot 10^7 \text{ (L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) \cdot 0,0010 \text{ (mol L}^{-1}) \cdot 0,00050 \text{ (mol L}^{-1}) = 12 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

7.49 El cloruro de sulfuro, SO_2Cl_2 , se utiliza en la fabricación del clorofenol (un antiséptico común). En la descomposición del SO_2Cl_2 , a cierta temperatura, se obtuvieron los datos siguientes:

Concentración inicial de SO_2Cl_2 (mol L^{-1})	Velocidad inicial de formación de SO_2Cl_2 ($\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
0,100	$2,2 \cdot 10^{-6}$
0,200	$4,4 \cdot 10^{-6}$
0,300	$6,6 \cdot 10^{-6}$

- a) ¿Cuál es la ley de velocidad para esta reacción?
 b) Calcula la constante de velocidad.
 c) Determina el orden de la reacción.

a) La ecuación de velocidad, en principio, tiene la forma: $v = k[\text{SO}_2\text{Cl}_2]^n$

Dividiendo el valor de la velocidad, v_2 , de la experiencia 2 por el correspondiente a la experiencia 1, v_1 , y de acuerdo con la ley de velocidad:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_2^n}{k[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_1^n} = \frac{4,4 \cdot 10^{-6}}{2,2 \cdot 10^{-6}} = \frac{k(0,200)^n}{k(0,100)^n}; 2 = 2^n; n = 1. \text{ Orden 1 en el reactivo único } \text{SO}_2\text{Cl}_2.$$

El mismo resultado se obtiene comparando los datos correspondientes a la experiencia 3, con los de la experiencia 2, o los de la experiencia 1. La ley de velocidad resulta: $v = k[\text{SO}_2\text{Cl}_2]$.

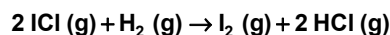
- b) Despejando el valor de k en la ley de velocidad anterior, y sustituyendo los datos de una cualquiera de las experiencias, se obtiene:

$$k = \frac{v_1}{[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_1} = \frac{2,2 \cdot 10^{-6} \text{ (mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})}{0,100 \text{ (mol L}^{-1})} = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

- c) Puesto que el exponente al que está elevada la concentración del reactivo único, SO_2Cl_2 , en la ley de velocidad es 1, la reacción es de primer orden.

Solucionario

- 7.50 La semejanza entre el ICl y el Br₂ es tan grande que privó al famoso químico Justus von Liebig de la fama del descubrimiento del elemento bromo. En 1815, Liebig obtuvo Br₂ y lo guardó en un frasco al que puso la etiqueta "ICl". A 200 °C, el ICl reacciona con el hidrógeno:



Sabiendo que esta reacción es de segundo orden (total):

- Escribe posibles expresiones para su ley de velocidad.
 - ¿Cómo se podría determinar cuál de las expresiones anteriores corresponde a la verdadera ley de velocidad?
 - Razona si la reacción anterior puede ser elemental.
- a) Entre las posibles expresiones de la ley de velocidad, que corresponden a una reacción de segundo orden, podemos escribir:

$$v = k [\text{ICl}] [\text{H}_2]$$

$$v = k [\text{ICl}]^2$$

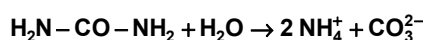
$$v = k [\text{H}_2]^2$$

- Para decidir cuál es la expresión correcta de la ley de velocidad, se debe medir experimentalmente la velocidad de reacción para diferentes valores de las concentraciones de los reactivos.
- En una reacción elemental, los exponentes de la ley de velocidad coinciden con los coeficientes de la ecuación correspondiente a la etapa elemental; es decir, el orden de la reacción coincide con la molecularidad. Por tanto, si la reacción dada fuese elemental, la ley de velocidad debería ser:

$$v = k [\text{ICl}]^2 [\text{H}_2]$$

Es decir, la reacción debería ser de tercer orden. Dado que se sabe que esta reacción es de segundo orden, la reacción no puede ser elemental.

- 7.51 La descomposición de la urea en HCl 0,1 mol L⁻¹ ocurre de acuerdo con la reacción:



La constante de velocidad para esta reacción de primer orden se midió en función de la temperatura:

Experimento	T (°C)	k (min ⁻¹)
1	61,05	0,713 · 10 ⁻⁵
2	71,25	2,77 · 10 ⁻⁵

Calcula la energía de activación y el factor de frecuencia, A, para esta reacción.

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Tomando logaritmos neperianos, nos queda:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Si utilizamos los subíndices 1 y 2 para referirnos a las dos temperaturas dadas, 61,05 °C y 71,25 °C, respectivamente, y dado que A, E_a y R son constantes, obtenemos:

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

Restando las dos ecuaciones anteriores, resulta:

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \left(\ln A - \frac{E_a}{RT_2} \right) - \left(\ln A - \frac{E_a}{RT_1} \right) = -\frac{E_a}{RT_2} - \left(-\frac{E_a}{RT_1} \right) \Rightarrow \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$$

Despejando E_a y sustituyendo valores, se obtiene:

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{8,314 \text{ (JK}^{-1}\text{ mol}^{-1}) \cdot 334,20 \text{ (K)} \cdot 344,40 \text{ (K)}}{10,20 \text{ (K)}} \ln \frac{2,77 \cdot 10^{-5} \text{ (min}^{-1})}{0,713 \cdot 10^{-5} \text{ (min}^{-1})} = 127 \cdot 10^3 \text{ Jmol}^{-1}$$

Es decir, la energía de activación es: E_a = 127 kJ mol⁻¹

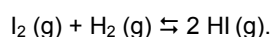
Despejando el factor de frecuencia, A, en la ecuación de Arrhenius, y sustituyendo los valores correspondientes al experimento 1, resulta:

$$A = k e^{\frac{E_a}{RT}} = 0,713 \text{ (min}^{-1}) \cdot e^{\frac{127000 \text{ (Jmol}^{-1})}{8,314 \text{ (Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}) \cdot 334,20 \text{ (K)}}} = 5,05 \cdot 10^{14} \text{ min}^{-1} = 8,42 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

El mismo valor para A se obtiene utilizando los valores de k y T correspondientes al segundo experimento.

8 Equilibrio químico

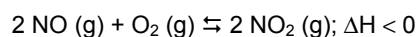
1. Si en un matraz introducimos yodo e hidrógeno gaseosos se produce una reacción que viene representada por la siguiente ecuación:



Indica cómo serán las velocidades de reacción directa e inversa entre sí en las siguientes situaciones.

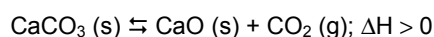
- Antes de que se alcance el equilibrio.
 - Al alcanzarse el equilibrio.
 - Cinco minutos después de que se alcance el equilibrio.
2. Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas, razonando tu respuesta.
- Cuando se alcanza el equilibrio las concentraciones de reactivos y productos son iguales.
 - En el caso de equilibrios gaseosos $K_c = K_p$.
 - Un valor muy pequeño de K_c indica que en el equilibrio hay más cantidad de reactivos que de productos.
 - El valor de K_c y K_p no depende del volumen del matraz en que se produzca la reacción.
3. ¿Cuál de las siguientes reacciones crees que no se producirá o lo hará en muy pequeña proporción?
- $2 \text{CO} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{CO}_2 (\text{g}) \quad K_c = 2,5 \cdot 10^{91}$ (a 25 °C)
 - $\text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{O} (\text{g}) \quad K_c = 10^{-34}$ (a 25 °C)
 - $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2 (\text{g}) \quad K_c = 0,36$ (a 25 °C)
4. ¿Existen distintas expresiones de K_c para una misma reacción? En caso afirmativo escribe dos expresiones de K_c distintas para el equilibrio de formación de vapor de agua a partir de sus elementos en estado gaseoso.

5. Las especies químicas NO, O₂ y NO₂ se encuentran en equilibrio gaseoso a una determinada temperatura, según la siguiente reacción:

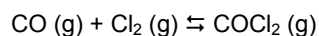


Justifica en qué sentido se desplazará el equilibrio cuando:

- se eleve la temperatura.
 - se retire parte del oxígeno (por ejemplo, haciéndolo reaccionar con otra sustancia).
 - se añada un catalizador.
 - se comprima el sistema (reducimos el volumen).
6. ¿Qué efecto tendrá un aumento de presión en el siguiente equilibrio?:



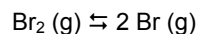
7. Halla la composición volumétrica de la mezcla gaseosa que se obtiene al alcanzar el equilibrio 1,12 g de monóxido de carbono y 2,84 g de cloro, introducidos en un matraz de 10 L a 525 °C, si reaccionan para dar fosgeno según la ecuación:



La presión del matraz una vez alcanzado el equilibrio es de 328 mmHg.

Datos. Masas molares: M (C) = 12 g mol⁻¹; M (O) = 16 g mol⁻¹; M (Cl) = 35,5 g mol⁻¹.

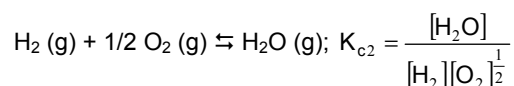
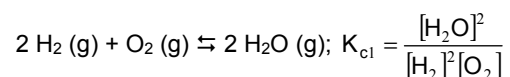
8. La presión parcial del dióxido de carbono en la atmósfera es de $3,14 \cdot 10^{-4}$ atm. A la temperatura de 25 °C la constante K_p del equilibrio de descomposición del carbonato de calcio para dar óxido del metal y dióxido de carbono es de $1,6 \cdot 10^{-23}$ atm. ¿Se descomponen las rocas formadas por piedra caliza a temperatura ambiente? Razona tu respuesta.
9. A 200 °C y 1 atm el pentacloruro de fósforo se disocia en tricloruro de fósforo y cloro molecular en un 48%. Calcula K_c y K_p a esa temperatura.
10. Se introducen 0,25 g de bromo en un matraz de 500 cm³ y se calientan hasta 2000 K, produciéndose una disociación de la molécula según la ecuación:



Cuando la presión del matraz es de 0,082 atm, ¿cuál es el grado de disociación del bromo en ese momento?

Solucionario

- Para la reacción entre el yodo y el hidrógeno:
 - $v_d > v_i$
 - $v_d = v_i$
 - Por mucho tiempo que transcurra y si no varían las condiciones, una vez alcanzado el equilibrio se mantiene que $v_d = v_i$
- Las afirmaciones propuestas son:
 - falsa. Las concentraciones de reactivos y de productos no tienen que ser iguales (y en general no lo son); lo que sí son iguales son las velocidades de reacción de la reacción directa e inversa.
 - falsa, $K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g}$, de donde se deduce que solo coincidirán en valor cuando $\Delta n_g = 0$, es decir, cuando el número de moles gaseosos de reactivos y de productos sea el mismo.
 - verdadera. Si $K < 1$, la reacción estará desplazada hacia la izquierda (formación de los reactivos).
 - verdadera, Las constantes de equilibrio solo dependen de la temperatura. El volumen influirá en el valor de las concentraciones de las especies, pero no en las constantes.
- La reacción b) es la que no se producirá, ya que su constante es muy pequeña ($K < 1$), lo que indica que la reacción está muy desplazada hacia la izquierda (la reacción inversa es la que se produce en mayor proporción), tanto que en el equilibrio la cantidad de productos es muy pequeña frente a la de reactivo.
- Una reacción química puede venir representado por distintas ecuaciones químicas según ajustemos los coeficientes estequiométricos. Para cada una de ellas tendremos una expresión de su constante de equilibrio. Así, para el caso del agua podemos escribir:



$$K_{c1} = (K_{c2})^2$$

- Según el principio Le Châtelier, al someter un sistema en equilibrio a una perturbación externa, aquel reacciona en el sentido en que se contrarreste esta. Así, en nuestro caso:
 - La reacción directa es un proceso exotérmico, y la inversa, uno endotérmico. Si se eleva la temperatura, el sistema intentará contrarrestar la alteración favoreciendo el proceso endotérmico. El equilibrio se desplaza hacia la izquierda.
 - Al disminuir la concentración de uno de los reactivos, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda (formación de reactivos).
 - Los catalizadores no influyen en el equilibrio, sino solo en la rapidez en alcanzar dicho estado. Por tanto, no se produce ninguna variación.
 - Al reducir el volumen aumenta la presión, por lo que el sistema intentará contrarrestar este aumento reduciendo los moles presentes. Así, el sistema evoluciona hacia el miembro que contiene menor cantidad de moles en estado gaseoso (hacia la derecha), lo que favorece la formación del NO_2
- Al ser un equilibrio heterogéneo, en los cambios de presión solo tendremos en cuenta las sustancias gaseosas. Así, según el principio de Le Châtelier, ante un aumento de presión el sistema evoluciona disminuyendo los moles de sustancias gaseosas (sin tener en cuenta los sólidos) y, en consecuencia, se desplaza hacia la izquierda, lo que precipita más carbonato.

7. Calculamos los moles iniciales de cada sustancia:

$$n_{\text{CO}} = \frac{1,12(\text{g})}{28(\text{g mol}^{-1})} = 0,04 \text{ mol de CO} \quad n_{\text{Cl}_2} = \frac{2,84(\text{g})}{71(\text{g mol}^{-1})} = 0,04 \text{ mol de Cl}_2$$

El número total de moles en el equilibrio se calcula a partir de la ecuación de los gases perfectos:

$$pV = nRT \Rightarrow n = \frac{pV}{RT} = \frac{\frac{328}{760}(\text{atm}) \cdot 10(\text{L})}{0,082(\text{atm L K}^{-1} \text{mol}^{-1}) \cdot 798(\text{K})} = 0,066 \text{ mol (totales)}$$

Para la reacción $\text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(\text{g})$ los moles en equilibrio serán:

	CO	Cl ₂	COCl ₂
Moles iniciales	0,04	0,04	0
Variación en los moles	-x	-x	x
Moles en el equilibrio	0,04 - x	0,04 - x	x

Los moles totales en el equilibrio son $n_T = 2(0,04 - x) + x = 0,08 - x = 0,066$; $x = 0,08 - 0,066 = 0,014 \text{ mol}$.

En el equilibrio: $n_{\text{CO}} = n_{\text{Cl}_2} = 0,026 \text{ mol}$; $n_{\text{COCl}_2} = 0,014$. Si aplicamos la ecuación $V = \frac{nRT}{p}$ a cada gas:

$$V_{\text{CO}} = V_{\text{Cl}_2} = 3,94\text{L}; V_{\text{COCl}_2} = 2,12\text{L}.$$

Respecto al volumen total: %CO = %Cl₂ = 39,4%; %COCl₂ = 21,2%.

8. Para la reacción de descomposición $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, $K_p = p_{\text{CO}_2} = 1,6 \cdot 10^{-23} \text{ atm}$. Si sustituimos el valor de la concentración a esa misma temperatura, $Q = 3,14 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$. Como $Q > K_p$ lo que se ve favorecido es la reacción inversa (carbonatación del óxido de calcio). La roca no se descompone a temperatura ambiente en estas condiciones atmosféricas.

9. Para la reacción $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ las concentraciones en el equilibrio serán:

	PCl ₅	PCl ₃	Cl ₂
Moles iniciales	n	0	0
Variación en los moles	-nα	nα	nα
Moles en el equilibrio	n(1 - α)	nα	nα

En el equilibrio, los moles totales son $n_T = n(1 + \alpha)$; y las presiones parciales de cada gas, $p_i = X_i p_T$. Así:

$$p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = \frac{n\alpha}{n(1 - \alpha)} p_T = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \cdot 1 = \frac{0,48}{1 + 0,48} = 0,325 \text{ atm}; \quad p_{\text{PCl}_5} = \frac{n(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)} \cdot 1 = \frac{1 - 0,48}{1 + 0,48} = 0,35 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{p_{\text{PCl}_3} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}} = 0,30 \text{ atm}; \quad K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{0,30}{(0,082 \cdot 473)^1} = 7,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

10. Calculamos los moles iniciales de Br₂:

$$n = \frac{0,25(\text{g})}{159,8(\text{g mol}^{-1})} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol de Br}_2$$

Para la reacción: $\text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{Br}(\text{g})$, los moles en equilibrio serán:

	Br ₂	Br
Moles iniciales	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0
Variación en los moles	$-1,6 \cdot 10^{-3} \alpha$	$2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-3} \alpha$
Moles en el equilibrio	$1,6 \cdot 10^{-3}(1 - \alpha)$	$2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-3} \alpha$

En el equilibrio, los moles totales son: $n_T = 1,6 \cdot 10^{-3}(1 - \alpha) + (2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-3} \alpha) = 1,6 \cdot 10^{-3}(1 + \alpha)$.

Al aplicar la ecuación de los gases perfectos, resulta:

$$pV = nRT; \quad pV = 1,6 \cdot 10^{-3}(1 + \alpha)RT; \quad (1 + \alpha) = \frac{pV}{1,6 \cdot 10^{-3}RT} = \frac{0,82(\text{atm}) \cdot 0,5(\text{L})}{1,6 \cdot 10^{-3}(\text{mol}) \cdot 0,082(\text{atm L K}^{-1} \text{mol}^{-1}) 2273(\text{K})} = 1,37$$

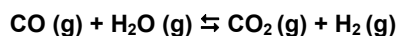
Por tanto, $\alpha = 0,37$. En este momento el bromo se encuentra disociado al 37%.

8

Equilibrio químico

EJERCICIOS PROPUESTOS

8.1 Escribe la expresión de la constante de equilibrio, K_c , para la reacción:

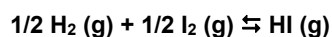


$$K_c = \left(\frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} \right)_{\text{eq}}$$

8.2 Para la reacción $\text{H}_2 \text{(g)} + \text{I}_2 \text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{HI (g)}$, $K_c = 54,5$ (a $425 \text{ }^\circ\text{C}$). Si el cociente de reacción de una mezcla de H_2 , I_2 y HI , a $425 \text{ }^\circ\text{C}$, vale $12,2$, ¿está dicha mezcla en equilibrio?

$Q_c \neq K_c$, por tanto, la reacción no se encuentra en equilibrio.

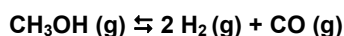
8.3 Para la reacción: $\text{H}_2 \text{(g)} + \text{I}_2 \text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{HI (g)}$, K_c vale $54,5$ a $425 \text{ }^\circ\text{C}$. Calcula K_c para la reacción:



Para la reacción escrita como $1/2 \text{H}_2 \text{(g)} + 1/2 \text{I}_2 \text{(g)} \rightleftharpoons \text{HI (g)}$, el valor de la constante de equilibrio, que denotaremos por K_c , es:

$$K_c = \left(\frac{[\text{HI}]}{[\text{H}_2]^{1/2} [\text{I}_2]^{1/2}} \right)_{\text{eq}} = \left(\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} \right)_{\text{eq}}^{1/2} = K_c^{1/2} = (54,5)^{1/2} = 7,38$$

8.4 A partir del dato del ejercicio resuelto 2, calcula K_c , a $425 \text{ }^\circ\text{C}$, para la reacción:



Para la reacción dada, el valor de K_c es: $K_c = \left(\frac{[\text{H}_2]^2 [\text{CO}]}{[\text{CH}_3\text{OH}]} \right)_{\text{eq}}$

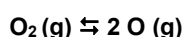
Mientras que para la reacción inversa, $2 \text{H}_2 \text{(g)} + \text{CO (g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH (g)}$, el valor de la constante de equilibrio

K'_c viene dado por la expresión: $K'_c = \left(\frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{H}_2]^2 [\text{CO}]} \right)_{\text{eq}}$

Por tanto, el valor de K_c para la reacción dada resulta:

$$K_c = \left(\frac{[\text{H}_2]^2 [\text{CO}]}{[\text{CH}_3\text{OH}]} \right)_{\text{eq}} = \left(\frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{H}_2]^2 [\text{CO}]} \right)_{\text{eq}}^{-1} = (K'_c)^{-1} = (3 \cdot 10^2 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2)^{-1} = 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-2}$$

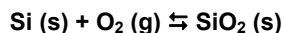
8.5 Para la reacción de disociación del oxígeno molecular:



la constante K_c vale 10^{-34} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Razona si el oxígeno de tu habitación se encuentra en forma atómica o molecular.

El valor tan pequeño de la constante de equilibrio para la reacción $\text{O}_2 \text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{O (g)}$ significa que, en el equilibrio, esta reacción se encuentra muy desplazada hacia la izquierda, de manera que la concentración de oxígeno molecular (O_2) es mucho mayor que la de oxígeno atómico (O). Por tanto, la mayoría de los átomos del aire de la habitación se encuentran en forma de oxígeno molecular.

8.6 El valor de la constante de equilibrio para la reacción:



es $K_c = 2 \cdot 10^{142}$. Razona si la descomposición del SiO_2 en Si y O_2 es un buen método para obtener silicio elemental.

Cuanto mayor sea el valor de la constante de equilibrio de una reacción, más desplazada se encuentra esta hacia la derecha. Por tanto, la reacción dada está muy desplazada hacia la derecha, es decir, hacia la formación de SiO_2 . La cantidad de Si en el equilibrio debe ser, pues, despreciable, de manera que la descomposición de SiO_2 en Si y O_2 no puede ser un buen método para obtener silicio elemental.

8.7 El PCl_5 (g) se disocia según el equilibrio:



¿Qué efecto tendrá sobre el porcentaje de disociación del PCl_5 la adición de cloro molecular, Cl_2 ?

De acuerdo con el principio de Le Châtelier, al añadir Cl_2 , el equilibrio se desplaza hacia la izquierda para compensar así, parcialmente, el aumento de Cl_2 . Por tanto, el porcentaje de PCl_5 que se disocia en PCl_3 y Cl_2 disminuye.

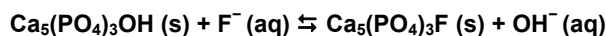
8.8 El NOBr se disocia según el equilibrio:



Al aumentar la presión, ¿aumentará o disminuirá el porcentaje de disociación de NOBr ?

De acuerdo con el principio de Le Châtelier, al aumentar la presión, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, ya que así disminuye el número de moles gaseosos, lo que contrarresta, parcialmente, el aumento de presión. En consecuencia, el aumento de presión provocará una disminución del porcentaje de disociación del NOBr en NO y Br_2 .

8.9 El cepillado de los dientes con un dentífrico que contiene fluoruro conduce a la conversión de algo de hidroxiapatito en fluoroapatito, que es menos soluble que aquel en los ácidos:



Escribe la expresión de la constante de equilibrio.

$$K_c = \left(\frac{[\text{OH}^-]}{[\text{F}^-]} \right)_{\text{eq}}$$

8.10 Escribe las expresiones de K_c y K_p para el equilibrio heterogéneo correspondiente a la disociación del cloruro de fosfonio:

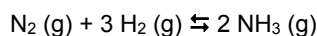


Las expresiones de K_c y K_p son, respectivamente,

$$K_c = \left(\frac{[\text{PH}_3][\text{HCl}]}{[\text{PH}_4\text{Cl}]} \right)_{\text{eq}} \quad \text{y} \quad K_p = \left\{ \frac{p_{\text{PH}_3} p_{\text{HCl}}}{p_{\text{PH}_4\text{Cl}}} \right\}_{\text{eq}}$$

- 8.11 Explica por qué al elevar la presión en el proceso Haber aumenta el rendimiento en amoníaco. ¿Cuál es el efecto de la temperatura en este proceso?**

De acuerdo con el principio de Le Châtelier, al aumentar la presión, el equilibrio se desplaza hacia el lado que contenga menor número de moles gaseosos, para así contrarrestar, parcialmente, el aumento de presión. En consecuencia, el aumento de presión desplaza el equilibrio



hacia la derecha, lo que favorece la formación de NH_3 . Por tanto, el aumento de presión aumenta el rendimiento de la síntesis de amoníaco a partir de sus elementos.

La síntesis de amoníaco es exotérmica, por lo que trabajar a temperaturas bajas favorecería el rendimiento; sin embargo, a estas temperaturas, la velocidad de reacción es prácticamente nula. Existe una competencia entre los factores termodinámicos y los factores cinéticos. Haber encontró un catalizador que permitía sintetizar amoníaco a una velocidad razonable sin tener que emplear temperaturas muy altas.

- 8.12 El aumento de presión es favorable, desde el punto de vista cinético, para la obtención de amoníaco. Explica esto mediante la teoría de colisiones.**

Al aumentar la presión de la mezcla reaccionante, las moléculas presentes se concentran en un volumen menor, aumentando así su concentración. Evidentemente, cuanto mayor sea el número de moléculas confinadas en un volumen dado, mayor será la frecuencia con que estas colisionen entre sí. Por ello, la velocidad de una reacción, generalmente, aumenta cuando elevamos la concentración de los reactivos.

- 8.13 Para la síntesis del amoníaco a partir de sus elementos:**



la constante K_p vale $6 \cdot 10^5$, a 25°C . Calcula el valor de K_p a 100°C .

Aplicando la ecuación de van't Hoff,

$$\ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right],$$

se obtiene:

$$\ln \frac{K_p (373 \text{ K})}{6 \cdot 10^5} = \frac{-92200 \text{ (J mol}^{-1}\text{)}}{8,314 \text{ (J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}} \left[\frac{1}{298} - \frac{1}{373} \right]$$

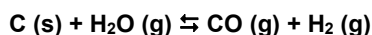
Despejando $K_p (373 \text{ K})$, resulta:

$$K_p (373 \text{ K}) = 6 \cdot 10^5 e^{-7,482678} = 337,6$$

Al igual que el valor de $K_p (298 \text{ K}) = 6 \cdot 10^5$, el resultado debe expresarse también con una sola cifra significativa, es decir,

$$K_p (373 \text{ K}) = 3 \cdot 10^2$$

- 8.14 Para la reacción del gas de agua:**



el valor de la energía libre de Gibbs es $\Delta G^0 = 91,3 \text{ kJ}$. Determina el valor de K_p a 25°C .

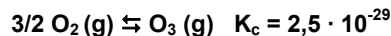
Si se sustituyen los valores dados en la expresión que relaciona K_p con ΔG^0 , se obtiene:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = e^{\frac{-91300 \text{ (J mol}^{-1}\text{)}}{8,314 \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)} 298 \text{ (K)}}} = 9,9 \cdot 10^{-17}$$

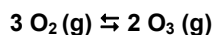
EJERCICIOS Y PROBLEMAS

EXPRESIONES DE K_c Y K_p

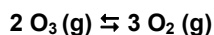
8.15 La conversión de oxígeno en ozono tiene una constante de equilibrio muy baja:



a) ¿Qué valor tendrá K_c cuando la ecuación se escriba empleando coeficientes que sean números enteros?



b) ¿Qué valor tendrá K_c para la conversión de ozono en oxígeno?



a) El valor de K_c dado corresponde a:

$$K_c = \left\{ \frac{[\text{O}_3]}{[\text{O}_2]^{3/2}} \right\}_{\text{eq}} = 2,5 \cdot 10^{-29}$$

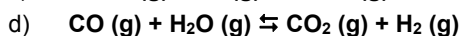
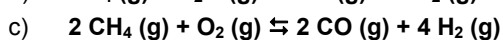
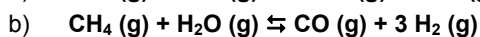
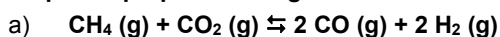
Para la reacción escrita en a), la constante de equilibrio es:

$$K_c \text{ a)} = \left\{ \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]^3} \right\}_{\text{eq}} = \left\{ \frac{[\text{O}_3]}{[\text{O}_2]^{3/2}} \right\}_{\text{eq}}^2 = K_c^2 = (2,5 \cdot 10^{-29})^2 = 6,3 \cdot 10^{-58}$$

b) Para la reacción escrita en b), la constante de equilibrio vale:

$$K_c \text{ b)} = \left\{ \frac{[\text{O}_2]^3}{[\text{O}_3]^2} \right\}_{\text{eq}} = \left\{ \frac{[\text{O}_3]}{[\text{O}_2]^{3/2}} \right\}_{\text{eq}}^{-1} = (K_c \text{ a)})^{-1} = (6,3 \cdot 10^{-58})^{-1} = 1,6 \cdot 10^{57}$$

8.16 Se necesitan grandes cantidades de H_2 para la síntesis del amoníaco. Mediante los siguientes procesos se puede preparar hidrógeno comercialmente. Escribe la expresión de K_c y K_p para cada uno de ellos:



a) $K_c = \left(\frac{[\text{CO}]^2 [\text{H}_2]^2}{[\text{CH}_4] [\text{CO}_2]} \right)_{\text{eq}}$ y $K_p = \left(\frac{p_{\text{CO}}^2 p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{CH}_4} p_{\text{CO}_2}} \right)_{\text{eq}}$

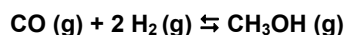
b) $K_c = \left(\frac{[\text{CO}] [\text{H}_2]^3}{[\text{CH}_4] [\text{H}_2\text{O}]} \right)_{\text{eq}}$ y $K_p = \left(\frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_{\text{eq}}$

c) $K_c = \left(\frac{[\text{CO}]^2 [\text{H}_2]^4}{[\text{CH}_4]^2 [\text{O}_2]} \right)_{\text{eq}}$ y $K_p = \left(\frac{p_{\text{CO}}^2 p_{\text{H}_2}^4}{p_{\text{CH}_4}^2 p_{\text{O}_2}} \right)_{\text{eq}}$

d) $K_c = \left(\frac{[\text{CO}_2] [\text{H}_2]}{[\text{CO}] [\text{H}_2\text{O}]} \right)_{\text{eq}}$ y $K_p = \left(\frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_{\text{eq}}$

Solucionario

- 8.17 En un futuro con escasez de petróleo, el monóxido de carbono, CO, puede convertirse en una materia prima esencial para la obtención de compuestos orgánicos y combustibles. Así, por ejemplo, el metanol, una sustancia de gran importancia industrial, se obtiene a partir del CO según la reacción:



Para este equilibrio, K_c es igual a 10,5 a 227 °C. Calcula el valor de K_p a dicha temperatura.

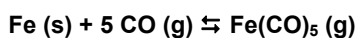
Las constantes K_p y K_c están relacionadas por la expresión: $K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g}$ Para esta reacción,

$$\Delta n_g = 1 - (2 + 1) = -2,$$

por tanto, a la temperatura dada, igual a $227 + 273 = 500$ K, resulta:

$$K_p = K_c (RT)^{-2} = 10,5 (\text{mol}^{-2} \text{L}^2) \cdot 0,0821 (\text{atm L K}^{-1} \text{mol}^{-1}) \cdot 500 (\text{K})^{-2} = 6,23 \cdot 10^{-3} \text{ atm}^{-2}$$

- 8.18 En uno de sus primeros relatos, I. Asimov presenta a un robot, en el planeta Mercurio, amenazado por la presencia de grandes cantidades de monóxido de carbono, CO. En efecto, a la temperatura de la superficie soleada de Mercurio (>600 K), el hierro reacciona con el CO a presiones elevadas para formar pentacarbonilo de hierro:



Escribe las expresiones de K_c y K_p para esta reacción.

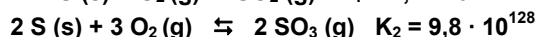
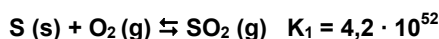
$$K_c = \left(\frac{[\text{Fe(CO)}_5]}{[\text{CO}]^5} \right)_{\text{eq}} \quad \text{y} \quad K_p = \left\{ \frac{p_{\text{Fe(CO)}_5}}{p_{\text{CO}}^5} \right\}_{\text{eq}}$$

- 8.19 El mineral hidroxiapatito, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, principal constituyente de los dientes, puede disolverse en las disoluciones ácidas producidas por las bacterias de la boca. Escribe la expresión de K_c para la reacción que tiene lugar:

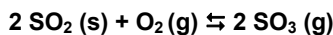


$$K_c = \left(\frac{[\text{Ca}^{2+}]^5 [\text{HPO}_4^{2-}]^3}{[\text{H}_3\text{O}^+]^4} \right)_{\text{eq}}$$

- 8.20 El balance entre SO_2 y SO_3 es importante para entender la formación de la lluvia ácida en la troposfera. A partir de la siguiente información a 25 °C:



Calcula la constante de equilibrio para la reacción:



La constante de equilibrio para la reacción que se pide viene dada por la expresión:

$$K_c = \left\{ \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} \right\}_{\text{eq}}$$

que puede relacionarse con las constantes de equilibrio de las reacciones dadas:

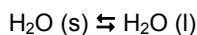
$$K_c(1) = \left\{ \frac{[\text{SO}_2]}{[\text{O}_2]} \right\}_{\text{eq}} \quad \text{y} \quad K_c(2) = \left\{ \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{O}_2]^3} \right\}_{\text{eq}}$$

según:

$$K_c = \left\{ \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} \right\}_{\text{eq}} = \left\{ \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{O}_2]^3} \right\}_{\text{eq}} \left\{ \frac{[\text{O}_2]}{[\text{SO}_2]} \right\}_{\text{eq}}^2 = K_c(2) \cdot \frac{1}{(K_c(1))^2} = \frac{9,8 \cdot 10^{128}}{(4,2 \cdot 10^{52})^2} = 5,6 \cdot 10^{23}$$

- 8.21 En la fiesta de fin de curso, una estudiante de Filosofía colocó algunos cubitos de hielo en un vaso con agua. Minutos después, observó, sorprendida, que algunos se habían fusionado entre sí. ¿Qué explicación de lo sucedido le dio una compañera que, afortunadamente, cursaba la asignatura de Química?

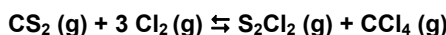
Existe un equilibrio dinámico entre el hielo y el agua líquida: constantemente hay moléculas de agua sólida (hielo) que se funden y moléculas de agua líquida que se solidifican:



La congelación del agua situada entre los cubitos de hielo explica que estos se peguen.

COMPOSICIÓN EN EL EQUILIBRIO DE SISTEMAS HOMOGÉNEOS

- 8.22 Antes de que se conociera su toxicidad, el tetracloruro de carbono, CCl_4 , se usaba como extintor de fuego. Puede obtenerse mediante la siguiente reacción:



Supón que se colocan 2,4 moles de CS_2 y 7,2 moles de Cl_2 en un matraz de 2,00 L. Después de que se alcanza el equilibrio, a una temperatura dada, la mezcla contiene 1,8 moles de CCl_4 . Calcula la constante de equilibrio, K_c , a dicha temperatura.

Inicialmente, no había nada de S_2Cl_2 ni de CCl_4 . Por tanto, los 1,8 moles de CCl_4 (y los 1,8 de S_2Cl_2) se han producido en la reacción entre el CS_2 y el cloro. De acuerdo con la estequiometría de la reacción, deben haber reaccionado 1,8 moles de CS_2 con $3 \times 1,8$ moles de Cl_2 .

	$\text{CS}_2 (\text{g})$	$+ 3 \text{Cl}_2 (\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{S}_2\text{Cl}_2 (\text{g})$	$+ \text{CCl}_4 (\text{g})$
Moles iniciales	2,4	7,2		0	0
Cambio en el n.º de moles	-1,8	-5,4		+1,8	+1,8
Moles en el equilibrio	0,6	1,8		1,8	1,8

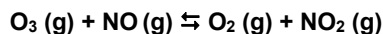
Las concentraciones en el equilibrio son, pues,

$$[\text{S}_2\text{Cl}_2] = [\text{CCl}_4] = \frac{1,8 \text{ (mol)}}{2 \text{ (L)}} = 0,9 \text{ mol L}^{-1}; [\text{CS}_2] = \frac{0,6 \text{ (mol)}}{2 \text{ (L)}} = 0,3 \text{ mol L}^{-1}; [\text{Cl}_2] = \frac{1,8 \text{ (mol)}}{2 \text{ (L)}} = 0,9 \text{ mol L}^{-1}$$

Sustituyendo estas concentraciones en la expresión de K_c , obtenemos:

$$K_c = \left\{ \frac{[\text{S}_2\text{Cl}_2][\text{CCl}_4]}{[\text{CS}_2][\text{Cl}_2]^3} \right\}_{\text{eq}} = \frac{(0,9)^2}{(0,3)(0,9)^3} = 3,7$$

- 8.23 Una reacción importante en la formación del esmog contaminante de la atmósfera es:



Si las concentraciones iniciales son: $[\text{O}_3] = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NO}] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{O}_2] = 8,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NO}_2] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, y el valor de la constante de equilibrio es $K_c = 6,0 \cdot 10^{34}$,

- ¿Se encuentra el sistema en equilibrio?
 - En caso contrario, ¿en qué sentido procederá la reacción?
- a) El valor del cociente de reacción para la mezcla dada vale:

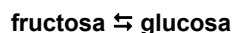
$$Q_c = \left\{ \frac{[\text{O}_2][\text{NO}_2]}{[\text{O}_3][\text{NO}]} \right\}_{\text{eq}} = \frac{(8,2 \cdot 10^{-3}) \cdot (2,5 \cdot 10^{-4})}{(1,0 \cdot 10^{-6}) \cdot (1,0 \cdot 10^{-5})} = 2,1 \cdot 10^5$$

Dado que el cociente de reacción no es igual al valor de la constante de equilibrio a la temperatura dada ($Q_c \neq K_c$), el sistema no se encuentra en equilibrio químico.

- La reacción procederá hacia la derecha, lo que entraña un aumento del cociente de reacción (Q_c) hasta que este alcance un valor igual al de la constante de equilibrio (K_c).

Solucionario

- 8.24 Cuando la glucosa (azúcar de maíz) y la fructosa (azúcar de la fruta) se disuelven en agua, se establece el equilibrio:



Una química preparó una disolución $0,244 \text{ mol L}^{-1}$ de fructosa a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y descubrió que en el equilibrio la concentración había disminuido a $0,113 \text{ mol L}^{-1}$.

a) Determina la constante de equilibrio de la reacción.

b) ¿Qué porcentaje de fructosa se transformó en glucosa en el equilibrio?

- a) La cantidad de fructosa, en moles por litro, que se ha transformado en glucosa es: $0,244 \text{ (mol L}^{-1}) - 0,113 \text{ (mol L}^{-1}) = 0,131 \text{ mol L}^{-1}$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, las concentraciones en el equilibrio son:

	fructosa (aq)	\rightleftharpoons	glucosa (aq)
Concentración inicial ($[]_0$)	0,244		0
Cambio en la concentración ($\Delta[]$)	- 0,131		+ 0,131
Concentración en el equilibrio ($[]_{\text{eq}}$)	0,113		0,131

Al sustituir los valores en la expresión de la constante de equilibrio, se obtiene:

$$K_c = \frac{[\text{glucosa}]_{\text{eq}}}{[\text{fructosa}]_{\text{eq}}} = \frac{0,131}{0,113} = 1,16$$

- b) % fructosa transformada = $\frac{0,131}{0,244} \cdot 100 = 53,7\%$

- 8.25 Cuando se adiciona ion tiocianato, SCN^- , a una disolución acuosa que contenga el catión hierro (III), Fe^{3+} , aparece un color rojo intenso debido al ion FeSCN^{2+} (aq):



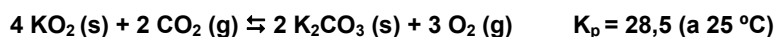
Esta es una reacción útil para identificar el ion Fe^{3+} . Calcula el valor de la constante K_c si las concentraciones en el equilibrio, a temperatura ambiente, son: $[\text{Fe}^{3+}] = 9,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{SCN}^-] = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ y $[\text{FeSCN}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Puesto que las concentraciones dadas corresponden a los valores de equilibrio, si sustituimos en la expresión de K_c , resulta:

$$K_c = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}[\text{SCN}^-]_{\text{eq}}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-5}}{(9,8 \cdot 10^{-4})(1,8 \cdot 10^{-4})} = 1,4 \cdot 10^2$$

Los valores dados de las concentraciones limitan el resultado a dos cifras significativas.

- 8.26 Para regenerar el oxígeno, en la estación rusa Salyut, se utilizó superóxido (dióxido de potasio, KO_2), que reacciona con el CO_2 espirado por los astronautas:



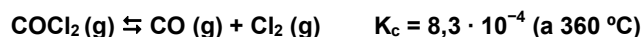
Supón que se añade una muestra de CO_2 a un matraz que contiene KO_2 , y al que se ha hecho previamente el vacío. Si, una vez alcanzado el equilibrio, la presión parcial de CO_2 es $0,0721 \text{ atm}$, ¿cuál será la presión parcial de O_2 y la presión total del sistema?

Llamemos x a la presión parcial de O_2 en la mezcla en equilibrio. Si sustituimos en la expresión de K_p y despejamos, obtenemos:

$$K_p = \frac{p_{\text{O}_2}^3}{p_{\text{CO}_2}^2}_{\text{eq}} = \frac{x^3}{(0,0721)^2} = 28,5 \Rightarrow x = 0,529 \text{ atm}$$

$$p_{\text{tot}} = p_{\text{O}_2} + p_{\text{CO}_2} = 0,525 \text{ atm} + 0,0721 \text{ atm} = 0,601 \text{ atm}$$

- 8.27 El fosgeno, COCl_2 , es un poderoso agente de guerra química prohibido por acuerdos internacionales. Se descompone por la reacción:



Calcula las concentraciones de CO , Cl_2 y COCl_2 cuando se descompongan 5,00 moles de COCl_2 y se alcance el equilibrio en un matraz de 10,0 L.

La concentración inicial de COCl_2 es: $[\text{COCl}_2] = \frac{5,00 \text{ (mol)}}{10 \text{ (L)}} = 0,500 \text{ mol L}^{-1}$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, y siendo x los moles por litro de COCl_2 que se descomponen, las concentraciones en el equilibrio son:

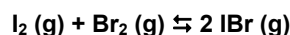
	$\text{COCl}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{CO}(\text{g})$	+	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Concentración inicial	0,500		0		0
Cambio en la concentración	-x		+x		+x
Concentración en el equilibrio	0,500 - x		x		x

Si sustituimos los valores en la expresión de K_c , obtenemos $K_c = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]}_{\text{eq}} = \frac{(x)^2}{(0,500 - x)^3} = 8,3 \cdot 10^{-4}$

Si despreciamos el valor de x frente a 0,500, la ecuación anterior se reduce a una de segundo grado, cuya resolución es elemental, obteniéndose: $x = 0,020$. Por tanto,

$$[\text{CO}]_{\text{eq}} = [\text{Cl}_2]_{\text{eq}} = 0,020 \text{ mol L}^{-1} \text{ y } [\text{COCl}_2]_{\text{eq}} = 0,005 \text{ (mol L}^{-1}) - 0,020 \text{ (mol L}^{-1}) = 0,48 \text{ mol L}^{-1}$$

- 8.28 El monoyoduro de bromo, IBr , es un sólido que se utiliza en algunos procesos industriales, en lugar del bromo, para determinar el grado de instauración de las grasas. Se obtiene a partir de sus elementos:



Si en un recipiente de 5,0 L se encierran 0,0015 moles de yodo y 0,0015 moles de bromo, ¿cuál es la concentración de cada especie cuando se alcanza el equilibrio a 150 °C?

Dato. $K_c = 1,2 \cdot 10^2$ a 150 °C.

Las concentraciones iniciales son:

$$[\text{I}_2] = [\text{Br}_2] = \frac{0,0015 \text{ (mol)}}{5,0 \text{ (L)}} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}; \quad [\text{IBr}] = 0$$

Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción, si llamamos x a los moles por litro de yodo que reaccionan, las concentraciones en el equilibrio resultan:

	$\text{I}_2(\text{g})$	+	$\text{Br}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2 \text{IBr}(\text{g})$
Concentración inicial ($[]_0$)	$3,0 \cdot 10^{-4}$		$3,0 \cdot 10^{-4}$		0
Cambio en la concentración ($\Delta[]$)	-x		-x		+ 2 x
Concentración en el equilibrio ($[]_{\text{eq}}$)	$3,0 \cdot 10^{-4} - x$		$3,0 \cdot 10^{-4} - x$		2 x

Al sustituir los valores en la expresión de la constante de equilibrio, se obtiene:

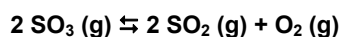
$$K_c = \frac{[\text{IBr}]^2}{[\text{I}_2][\text{Br}_2]} = \frac{(2x)^2}{(3,0 \cdot 10^{-4} - x)^2} = 1,2 \cdot 10^2 \Rightarrow \frac{2x}{3,0 \cdot 10^{-4} - x} = \sqrt{1,2 \cdot 10^2}$$

Al resolver esta ecuación, de primer grado, resulta: $x = 2,54 \cdot 10^{-4}$. Por tanto, las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{I}_2] = [\text{Br}_2] = 4,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}; \quad [\text{IBr}] = 5,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Solucionario

- 8.29 En la actualidad, se está estudiando la utilización de trióxido de azufre, SO_3 , para almacenar energía solar. El SO_3 , situado en una cámara cerrada, se disocia a alta temperatura cuando incide sobre él la energía solar, de acuerdo con el siguiente equilibrio:



A una cierta temperatura, el SO_3 se encuentra disociado en un 52% y la presión total que se alcanza dentro de la cámara es de 2,8 atm. Calcula el valor de K_p para dicha reacción.

Si denotamos como n_0 los moles iniciales de SO_3 , en el equilibrio se habrán disociado: $n_0 \text{ mol SO}_3 (52/100) = 0,52 n_0 \text{ mol SO}_3$

Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción:

	2 $\text{SO}_3 (\text{g})$	\rightleftharpoons	2 $\text{SO}_2 (\text{g})$	+	$\text{O}_2 (\text{g})$
Moles iniciales	n_0		0		0
Cambio en el número de moles	$-0,52 n_0$		$+0,52 n_0$		$+0,26 n_0$
Moles en el equilibrio	$0,48 n_0$		$0,52 n_0$		$0,26 n_0$

El número de moles gaseosos totales, en el equilibrio, resulta:

$$n_{\text{totales}} = 0,48 n_0 + 0,52 n_0 + 0,26 n_0 = 1,26 n_0$$

Las presiones parciales de los gases en el equilibrio son:

$$p_{\text{SO}_3} = \frac{n_{\text{SO}_3}}{n_{\text{totales}}} \cdot p_{\text{total}} = \frac{0,48 n_0}{1,26 n_0} \cdot 2,8 \text{ atm} = 1,07 \text{ atm}$$

$$p_{\text{SO}_2} = \frac{n_{\text{SO}_2}}{n_{\text{totales}}} \cdot p_{\text{total}} = \frac{0,52 n_0}{1,26 n_0} \cdot 2,8 \text{ atm} = 1,16 \text{ atm}$$

$$p_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{totales}}} \cdot p_{\text{total}} = \frac{0,26 n_0}{1,26 n_0} \cdot 2,8 \text{ atm} = 0,58 \text{ atm}$$

Si aplicamos los valores anteriores en la expresión de K_p , obtenemos:

$$K_p = \left\{ \frac{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_3}^2} \right\}_{eq} = \frac{(1,16)^2 (\text{atm})^2 \cdot 0,58 (\text{atm})}{(1,07)^2 (\text{atm})^2} = 0,68 \text{ atm}$$

- 8.30 El cloruro de nitrosilo, NOCl , es un gas rojo-anaranjado tóxico que se forma en la descomposición del agua regia. Una muestra de NOCl se calienta a 240°C en un recipiente de 1,00 L. La presión total en el equilibrio es de 1,00 atm y la presión de NOCl es de 0,64 atm.



a) Calcula las presiones parciales de NO y Cl_2 en el equilibrio.

b) Calcula la constante de equilibrio, K_p .

- a) Dado que la presión parcial de un gas es proporcional a su número de moles, los cambios en el número de moles de los gases de la mezcla se traducen en cambios proporcionales de sus correspondientes presiones parciales. Por tanto, si llamamos $(p_{\text{NOCl}})_0$ a la presión inicial de NOCl y x a lo que ha disminuido la presión parcial de NOCl desde la situación inicial hasta el establecimiento del equilibrio, tenemos:

	2 $\text{NOCl} (\text{g})$	\rightleftharpoons	2 $\text{NO} (\text{g})$	+	$\text{Cl}_2 (\text{g})$
Presión inicial (p_0 , atm)	$(p_{\text{NOCl}})_0$		0		0
Cambio en la presión (Δp , atm)	$-x$		$+x$		$+0,5x$
Presión en el equilibrio (p_{eq} , atm)	$(p_{\text{NOCl}})_0 - x = 0,64$		x		$0,5x$

De acuerdo con los datos del enunciado, $(p_{\text{NOCl}})_{eq} = (p_{\text{NOCl}})_0 - x = 0,64 \text{ atm}$

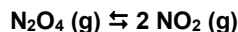
$$p_{\text{total}} = (p_{\text{NOCl}})_0 - x + x + 0,5x = 1,00 \text{ atm} \Rightarrow (p_{\text{NOCl}})_0 + x/2 = 1,00 \text{ atm}$$

Restando la primera de las ecuaciones anteriores a la segunda, se obtiene: $3 \cdot 0,5x = 0,36 \text{ atm} \Rightarrow x = 0,24 \text{ atm}$. Las presiones parciales en el equilibrio resultan: $(p_{\text{NOCl}})_{eq} = 0,64 \text{ atm}$; $(p_{\text{NO}})_{eq} = 0,24 \text{ atm}$; y $(p_{\text{Cl}_2})_{eq} = 0,12 \text{ atm}$

- b) Si aplicamos los valores anteriores en la expresión de K_p , obtenemos:

$$K_p = \left\{ \frac{p_{\text{NO}}^2 p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{NOCl}}^2} \right\}_{eq} = \frac{(0,24)^2 (\text{atm})^2 \cdot 0,12 (\text{atm})}{(0,64)^2 (\text{atm})^2} = 0,017 \text{ atm}$$

- 8.31 Se introduce N_2O_4 puro en un matraz, previamente evacuado, y se calienta a $100\text{ }^\circ\text{C}$. El N_2O_4 se disocia dando NO_2 (que es el responsable de la "boina roja" sobre las ciudades muy contaminadas):



En el equilibrio, a la presión total de $2,00\text{ atm}$, la densidad es $3,41\text{ g L}^{-1}$. Calcula:

- El grado de disociación.
- La presión parcial del N_2O_4 .
- El valor de K_p a $100\text{ }^\circ\text{C}$.

- a) Llamando n_0 a los moles iniciales de N_2O_4 y denotando por α al grado de disociación, tenemos:

	$\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$	\rightleftharpoons	$2 \text{NO}_2 (\text{g})$
Moles iniciales	n_0		0
Cambio en el n.º de moles	$-n_0\alpha$		$+2n_0\alpha$
Moles en el equilibrio	$n_0 - n_0\alpha = n_0(1 - \alpha)$		$2n_0\alpha$

En el equilibrio, el número de moles gaseosos totales resulta:

$$n_{\text{totales}} = n_0 (1 - \alpha) + 2n_0\alpha = n_0(1 + \alpha)$$

La masa total del sistema (m) permanece constante y es igual a la masa de los n_0 moles iniciales de N_2O_4 :
 $m = m_0 = n_0 = 92\text{ g mol}^{-1}$

De acuerdo con la ecuación de los gases, la presión total del sistema en el equilibrio (p_T) viene dada por:

$$p_T = \frac{n_{\text{tot}} RT}{V} = \frac{(n_{\text{N}_2\text{O}_4} + n_{\text{NO}_2}) RT}{V} = \frac{n_0 (1 + \alpha)}{V} \cdot RT$$

A partir del valor de la densidad de la mezcla en equilibrio (d) el cociente (V/n_0) resulta:

$$d = \frac{m}{V} = \frac{n_0 \cdot 92 (\text{g mol}^{-1})}{V} \Rightarrow \frac{V}{n_0} = \frac{92 (\text{g mol}^{-1})}{d} = \frac{92 (\text{g mol}^{-1})}{3,41 (\text{g L}^{-1})}$$

Despejando α , se obtiene:

$$(1 + \alpha) = \frac{p_T}{RT} \cdot \frac{V}{n_0} = \frac{2 (\text{atm})}{0,0821 (\text{atm L K}^{-1} \text{mol}^{-1}) 373 (\text{K})} \cdot \frac{92 (\text{g mol}^{-1})}{3,41 (\text{g L}^{-1})} = 1,76 \Rightarrow \alpha = 0,76$$

- b) En el equilibrio, la presión parcial de N_2O_4 es:

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{n_{\text{totales}}} \cdot p_T = \frac{n_0(1 - \alpha)}{n_0 (1 + \alpha)} \cdot p_T = \frac{(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)} \cdot p_T = \frac{1 - 0,76}{1 + 0,76} \cdot 2 (\text{atm}) = 0,27 \text{ atm}$$

- c) En el equilibrio, la presión parcial de NO_2 es: $p_{\text{NO}_2} = p_T - p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 2 (\text{atm}) - 0,27 (\text{atm}) = 1,73 \text{ atm}$
 O, alternativamente,

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{n_{\text{NO}_2}}{n_{\text{totales}}} \cdot p_T = \frac{2 n_0 \alpha}{n_0 (1 + \alpha)} \cdot p_T = \frac{2 \alpha}{(1 + \alpha)} \cdot p_T = \frac{2 \cdot 0,76}{1 + 0,76} \cdot 2 (\text{atm}) = 1,73 \text{ atm}$$

Sustituyendo en la expresión de K_p , tenemos: $K_p = \left\{ \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} \right\}_{\text{eq}} = \frac{1,73^2 (\text{atm})^2}{0,27 (\text{atm})} = 11 \text{ atm}$

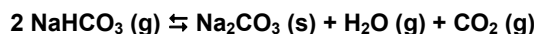
De manera alternativa,

$$K_p = \left\{ \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} \right\}_{\text{eq}} = \frac{\left[\frac{2 \alpha}{(1 + \alpha)} p_T \right]^2}{\left[\frac{(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)} p_T \right]} = \frac{4 \alpha^2}{1 - \alpha^2} p_T = \frac{4 (0,76)^2 (\text{atm})^2}{1 - (0,76)^2 (\text{atm})^2} \cdot 2 (\text{atm}) = 11 \text{ atm}$$

Los resultados deben redondearse a 2 cifras significativas.

EQUILIBRIOS EN SISTEMAS HETEROGÉNEOS

- 8.32 El hidrogenocarbonato de sodio (bicarbonato de sodio) se descompone a altas temperaturas, y es una de las fuentes de CO₂ cuando este compuesto se utiliza en la cocción de alimentos en hornos.



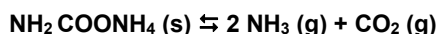
Calcula la presión parcial de CO₂ cuando se alcanza el equilibrio anterior, en un recipiente cerrado a 100 °C, partiendo de NaHCO₃ puro, sabiendo que, a 100 °C, K_p = 0,231.

Todo el H₂O y CO₂ gaseosos presentes en el equilibrio proceden de la descomposición del NaHCO₃ sólido. De acuerdo con la estequiometría de esta descomposición, se forma el mismo número de moles de H₂O (g) que de CO₂ (g). Por tanto, la presión parcial de vapor de H₂O debe ser igual a la de CO₂. Llamando x a dicha presión, en atmósferas una vez alcanzado el equilibrio, y sustituyendo en la expresión de K_p, tenemos:

$$K_p = p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}_2} = x \cdot x = x^2 = 0,231$$

$$x = \sqrt{0,231} = 0,481 \text{ atm}$$

- 8.33 El carbamato de amonio (NH₂ COONH₄) se encuentra en la sangre y en la orina de los mamíferos. A 250 °C, K_c = 1,58 · 10⁻⁸ para el siguiente equilibrio:



Si se introducen 7,80 g de NH₂ COONH₄ en un recipiente vacío de 0,500 L, ¿cuál es la presión total dentro del recipiente en el equilibrio?

Dado que la presión parcial de un gas es proporcional a su número de moles, los cambios en el número de moles de los gases de la mezcla se traducen en cambios proporcionales de sus correspondientes presiones parciales. Por tanto, si designamos x al cambio en la presión parcial del CO₂ cuando se alcance el equilibrio, tenemos:

	NH ₂ COONH ₄ (s)	2 NH ₃ (g)	CO ₂ (g)
Presión parcial inicial	-	0	0
Cambio en la presión parcial	-	+2x	+x
Presión parcial en el equilibrio	-	2x	x

Las constantes K_p y K_c están relacionadas por la expresión: K_p = K_c (RT)^{Δn_g}. Para esta reacción,

$$\Delta n_g = (2 + 1) - 0 = 3$$

Por tanto, a la temperatura dada, igual a 250 + 273 = 523 K, resulta:

$$K_p = K_c (RT)^3 = 1,58 \cdot 10^{-8} (\text{mol}^3 \text{L}^{-3}) \cdot 0,0821 (\text{atm L K}^{-1} \text{mol}^{-1} 523 \text{ K})^3 = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ atm}^3$$

Si sustituimos los valores de las presiones parciales en el equilibrio en la expresión de K_p, obtenemos:

$$K_p = \{(p_{\text{NH}_3})^2 p_{\text{CO}_2}\}_{\text{eq}} = (2x)^2 \cdot x = 4x^3 \Rightarrow x = \left(\frac{K_p}{4}\right)^{1/3} = \left(\frac{1,25 \cdot 10^{-3}}{4}\right)^{1/3} = 0,0679 \text{ atm}$$

La presión total en el equilibrio es:

$$p_T = p_{\text{NH}_3} + p_{\text{CO}_2} = 2x + x = 3x = 0,204 \text{ atm}$$

- 8.34 La descomposición térmica de CaCO_3 para obtener cal (CaO) es uno de los procesos químicos más antiguos llevados a cabo por el hombre (el templo de Apolo en Grecia, la Gran Muralla China y la vía Apia romana se construyeron con mortero de cal).



Calcula cuántos gramos de CO_2 se forman, en el equilibrio, cuando se calienta CaCO_3 en un recipiente cerrado de 2,0 L, a una temperatura a la cual K_c es igual a 0,10.

La concentración de CO_2 cuando la descomposición del carbonato de calcio alcance el equilibrio debe verificar:

$$K_c = [\text{CO}_2]_{\text{eq}} = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$$

siempre que quede CaCO_3 coexistiendo con CaO y CO_2 formados. Los gramos de CO_2 presentes en el equilibrio, a la temperatura para la cual K_c es el valor dado, son:

$$m = 0,10 (\text{mol L}^{-1}) \cdot 44 (\text{g mol}^{-1}) \cdot 2 (\text{L}) = 8,8 \text{ g}$$

- 8.35 La presión de vapor de Hg es 0,0020 mmHg a 26 °C.

- a) Determina K_c y K_p para el proceso: $\text{Hg} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{Hg} (\text{g})$.
- b) Un químico rompe un termómetro y derrama el mercurio en el piso de un laboratorio de dimensiones 6,20 m x 5,40 m x 2,93 m. Calcula la masa de Hg que se evapora en el equilibrio, así como la concentración de vapor de mercurio en mg m^{-3} . ¿Excede esta concentración el límite de seguridad, cuyo valor es 0,05 mg m^{-3} ?

- a) La presión de Hg (g) en el equilibrio es la presión de vapor del mercurio a la temperatura dada. Al sustituir este valor, expresado en atmósferas, en la expresión de K_p , obtenemos:

$$K_p = \{p_{\text{Hg(v)}}\}_{\text{eq}} = 0,0020 (\text{mmHg}) \cdot \frac{1 (\text{atm})}{760 (\text{mmHg})} = 2,63 \cdot 10^{-6} \text{ atm}$$

Las constantes K_p y K_c están relacionadas por la expresión: $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n_g}$ Para este proceso,

$$\Delta n_g = 1 - 0 = 1$$

Por tanto, a la temperatura dada, igual a $26 + 273 = 299 \text{ K}$, resulta:

$$K_p = K_c (RT)^1 \Rightarrow K_c = K_p (RT)^{-1} = 2,63 \cdot 10^{-6} (\text{atm}) \cdot 0,0821 (\text{atm L K}^{-1} \text{mol}^{-1} 299 \text{ K})^{-1} = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

- b) En el equilibrio, se habrá evaporado una cantidad de mercurio que proporcione una presión de $2,63 \cdot 10^{-6}$ atm de vapor de mercurio o, lo que es lo mismo, una concentración de $1,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol Hg L}^{-1}$. El volumen del laboratorio es:

$$V = 6,20 (\text{m}) \cdot 5,40 (\text{m}) \cdot 2,93 (\text{m}) = 98,1 \text{ m}^3$$

La masa de mercurio que proporciona una concentración de $1,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol Hg L}^{-1}$ en dicho volumen es:

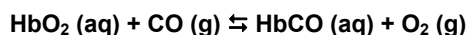
$$m = 1,1 \cdot 10^{-7} \frac{(\text{mol Hg})}{(\text{L})} \cdot \frac{10^3 (\text{L})}{1 (\text{m}^3)} \cdot \frac{200,59 (\text{g Hg})}{1 (\text{mol Hg})} \cdot 98,1 (\text{m}^3) = 2,2 \text{ g Hg}$$

La concentración de vapor de mercurio, expresada en mg Hg m^{-3} , resulta:

$$1,1 \cdot 10^{-7} \frac{(\text{mol Hg})}{(\text{L})} \cdot \frac{10^3 (\text{L})}{1 (\text{m}^3)} \cdot \frac{200,59 (\text{g Hg})}{1 (\text{mol Hg})} \cdot \frac{10^3 (\text{mg})}{1 (\text{g})} = 22 \text{ mg Hg m}^{-3}$$

que sí excede el límite de seguridad, fijado en $0,05 \text{ mg Hg m}^{-3}$.

8.36 La hemoglobina (Hb) puede formar un compuesto con el O₂ y con el CO. Para la reacción:



a la temperatura del cuerpo, K es aproximadamente 2,0 · 10². Cuando la relación [HbCO] / [HbO₂] tiende a 1, la muerte es probable. ¿Qué presión parcial de CO en el aire probablemente sea mortal?

Supón que la presión parcial de O₂ es 0,20 atm.

La expresión de la constante de equilibrio (K) para este equilibrio heterogéneo es:

$$K = \frac{[\text{HbCO}] p_{\text{O}_2}}{[\text{HbO}_2] p_{\text{CO}}}_{\text{eq}}$$

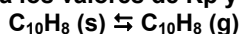
Al despejar en la ecuación anterior (en el equilibrio), la presión parcial de CO puede expresarse en función de la presión parcial de O₂ y de las concentraciones de HbO₂ (oxihemoglobina) y HbCO (carboxihemoglobina) como:

$$(p_{\text{CO}})_{\text{eq}} = \frac{[\text{HbCO}] p_{\text{O}_2}}{[\text{HbO}_2] K}_{\text{eq}}$$

Si sustituimos los valores en la ecuación anterior, la presión parcial de CO en una mezcla en equilibrio, para la cual la presión parcial de O₂ es 0,20 atm (el valor en el aire a la presión atmosférica normal) y la relación [HbCO] / [HbO₂] vale 1, resulta:

$$(p_{\text{CO}})_{\text{eq}} = 1 \cdot \frac{0,20 \text{ (atm)}}{2,0 \cdot 10^2} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$$

8.37 La naftalina, C₁₀H₈, un sólido blanco que se utiliza para hacer bolas “antipolillas”, tiene una presión de vapor de 0,10 mmHg a 27 °C. Calcula los valores de K_p y K_c, a dicha temperatura, para el equilibrio:



La presión del C₁₀H₈ (g) en el equilibrio es la presión de vapor de C₁₀H₈ a la temperatura dada: 0,10 mmHg.

Al sustituir este valor, expresado en atmósferas, en la expresión de K_p, obtenemos:

$$K_p = \{p_{\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{v})}\}_{\text{eq}} = 0,10 \text{ (mmHg)} \cdot \frac{1 \text{ (atm)}}{760 \text{ (mmHg)}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$$

Las constantes K_p y K_c están relacionadas por la expresión: K_p = K_c · (RT)^{Δn_g}

Para este proceso, Δn_g = 1 - 0 = 1

Por tanto, a la temperatura dada, igual a 27 + 273 = 300 K, resulta: K_p = K_c (RT)¹ ⇒ K_c = K_p (RT)⁻¹ = 1,3 · 10⁻⁴ (atm) · (0,0821 (atm L K⁻¹ mol⁻¹) · 300 (K))⁻¹ = 5,3 · 10⁻⁶ mol L⁻¹

8.38 Las “bombas fétidas” comunes, contienen hidrógeno sulfuro de amonio, NH₄HS, en el interior de una ampolla de vidrio. Cuando esta se rompe, el NH₄HS se descompone en amoníaco y sulfuro de hidrógeno, dos gases con fuerte olor desagradable. La ecuación es:



a) Cuando se coloca una muestra de NH₄HS puro en un recipiente evacuado y se deja que llegue el equilibrio a 25 °C, la presión total es 0,660 atm. ¿Cuál es el valor de K_p?

b) En un experimento diferente, se introducen 0,750 atm de NH₃ y 0,500 atm de H₂S en un recipiente de 1,00 L a 25 °C. Calcula cuántos moles de NH₄HS habrá cuando se alcance el equilibrio.

a) Dado que la presión parcial de un gas es proporcional a su número de moles, los cambios en el número de moles de los gases de la mezcla se traducen en cambios proporcionales de sus correspondientes presiones parciales. Por tanto, si designamos x al cambio en la presión parcial del NH₃ cuando se alcance el equilibrio, tenemos:

	NH ₄ SH (s)	⇌	NH ₃ (g)	+	H ₂ S (g)
Presión parcial inicial (atm)			0		0
Cambio en la presión parcial (atm)			+x		+x
Presión parcial en el equilibrio (atm)			x		x

La presión total (p_T) es igual a la suma de las presiones parciales de los gases presentes en la mezcla. Por tanto, (p_T)_{eq} = x + x = 0,660 atm ⇒ x = 0,330 atm

Si sustituimos los valores en la expresión de K_p,

$$\text{resulta: } K_p = \left\{ p_{\text{NH}_3} p_{\text{H}_2\text{S}} \right\}_{\text{eq}} = x \cdot x = (0,330 \text{ atm})^2 = 0,109 \text{ atm}^2$$

- b) Si designamos z al cambio en la presión parcial del NH_3 desde el valor inicial hasta el que se obtenga cuando se alcance el equilibrio, tenemos:

	$\text{NH}_4\text{SH (s)}$	\rightleftharpoons	$\text{NH}_3 \text{ (g)}$	+	$\text{H}_2\text{S (g)}$
Presión parcial inicial (atm)			0,750		0,500
Cambio en la presión parcial (atm)			-z		-z
Presión parcial en el equilibrio (atm)			0,750 - z		0,500 - z

Si sustituimos los valores en la expresión de K_p , resulta:

$$K_p = \{p_{\text{NH}_3} p_{\text{H}_2\text{S}}\}_{\text{eq}} = (0,750 - z)(0,500 - z) = 0,109 \text{ atm}^2$$

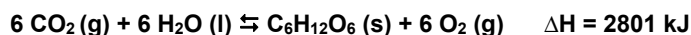
Al resolver esta ecuación de segundo grado en z , encontramos que $z = 0,272 \text{ atm}$. Utilizando la ecuación de los gases, el número de moles que ejerce esta presión en las condiciones dadas es:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{0,272 \text{ (atm)} 1,00 \text{ (L)}}{0,0821 \text{ (atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) 298 \text{ (K)}} = 0,0111 \text{ mol}$$

Es decir, han reaccionado 0,0111 moles de NH_3 con 0,0111 moles de H_2S , formándose, de acuerdo con la estequiometría de la reacción, 0,0111 moles de $\text{NH}_4\text{SH (s)}$.

PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER

- 8.39 La fotosíntesis se puede representar por la reacción:



Explica cómo alterarían el equilibrio los siguientes cambios.

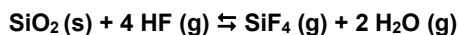
- Se aumenta la presión parcial de CO_2 .
- Se elimina O_2 de la mezcla.
- Se elimina $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (glucosa) de la mezcla.
- Se agrega más agua.

De acuerdo con el principio de Le Châtelier, los cambios alterarían el equilibrio como sigue.

- Al aumentar la presión parcial de CO_2 , el equilibrio se desplaza hacia la derecha, con lo que se consume parte del CO_2 introducido.
- Si se elimina O_2 , el equilibrio se desplaza hacia la derecha y se produce O_2 , lo que compensa, parcialmente, la disminución en la concentración de O_2 que ocasionó la retirada inicial del mismo.
- Dado que es un sólido, la concentración de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ permanece constante, independiente de la cantidad presente (siempre que no se agote totalmente). Por tanto, la retirada de parte de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ no altera la posición del equilibrio.
- La concentración de un líquido puro, como en el caso de un sólido, es independiente de la cantidad presente.

Por tanto, la adición de más agua no desplaza el equilibrio en ningún sentido.

- 8.40** En un estudio de grabado de vidrio, un químico examina la reacción entre la arena (SiO_2) y el HF a una temperatura superior al punto de ebullición del agua:



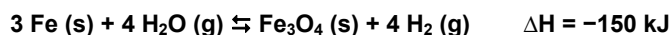
Predice el efecto sobre la concentración de SiF_4 cuando:

- Se elimina $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$.
- Se elimina algo de arena.
- Se adiciona HF.
- Se aumenta el volumen del recipiente.

De acuerdo con el principio de Le Châtelier, los cambios propuestos afectan a la concentración de SiF_4 como se explica a continuación.

- Si se elimina $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, el equilibrio se desplaza hacia la derecha, en el sentido en que se produce H_2O de forma que compense, parcialmente, la disminución en la concentración de H_2O ocasionada por su retirada inicial. En consecuencia, también se formará SiF_4 , por lo que su concentración aumentará.
- La arena (SiO_2) es un sólido, de modo que su concentración permanece constante aunque disminuya su cantidad. Por tanto, la eliminación de algo de arena no altera la posición del equilibrio.
- Al añadir HF, el equilibrio se desplaza hacia la derecha para de este modo compensar, parcialmente, el aumento de HF. Por tanto, aumenta la concentración de SiF_4 .
- Al aumentar el volumen del recipiente, la presión disminuye. Para contrarrestar parcialmente esta reducción, el equilibrio se desplaza hacia el lado que tenga mayor número de moles gaseosos, es decir, hacia la izquierda. Por tanto, disminuye a concentración de SiF_4 .

- 8.41** El proceso hierro-vapor se utiliza para generar H_2 , principalmente, para hidrogenar aceites:



Razona cuál es el efecto de los siguientes factores en la cantidad de H_2 presente en el equilibrio:

- Introducir más $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$.
- Elevar la temperatura.

De acuerdo con el principio de Le Châtelier, la cantidad de H_2 se ve afectada por los cambios propuestos como se explica a continuación.

- Al añadir H_2O , el equilibrio se desplaza hacia la derecha para de este modo compensar, parcialmente, el aumento de la concentración de agua provocado al introducir más H_2O . Por tanto, la cantidad de H_2 en el nuevo equilibrio será mayor que la que había en el equilibrio inicial.
- Al elevar la temperatura, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, ya que en este sentido la reacción es endotérmica ($\Delta H > 0$) y se absorbe calor, lo que contrarresta, parcialmente, la elevación de temperatura. Es decir, la elevación de temperatura disminuye la cantidad de H_2 presente en el equilibrio.

- 8.42** Una reacción importante en el cuerpo es la conversión de dióxido de carbono gaseoso en ion hidrógeno carbonato, en el torrente sanguíneo:

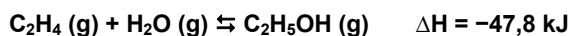


En situaciones de histeria o estrés, se puede producir hiperventilación, que elimina CO_2 de la sangre.

- Explica cómo afecta la hiperventilación a la concentración de ion HCO_3^- en la sangre.
 - ¿Qué remedio sencillo puede ser útil a una persona que está hiperventilando?
- Al aumentar el ritmo de eliminación de CO_2 , la hiperventilación hace que disminuya la concentración del mismo en la sangre. En consecuencia y de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio dado se desplaza hacia la izquierda (para producir CO_2 que compense parte de la cantidad eliminada). Por tanto, disminuye la concentración de ion hidrógeno carbonato, $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$.
 - Se le puede recomendar que utilice una bolsa para respirar el aire exhalado, rico en CO_2 , aumentando así la concentración de CO_2 en la sangre. Esto se traduce en un desplazamiento del equilibrio ahora hacia la derecha que restablece la cantidad de ion $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ a niveles similares a los iniciales.

PROBLEMAS DE SÍNTESIS

- 8.43 Una de las más importantes fuentes industriales de etanol, C_2H_5OH , es la reacción exotérmica del vapor de agua con eteno, C_2H_4 , derivado del crudo de petróleo:



Para esta reacción, $K_p = 9 \cdot 10^3$ a 600 K.

- En el equilibrio, la presión parcial de C_2H_5OH es $2 \cdot 10^2$ atm y la de vapor de agua, $4 \cdot 10^2$ atm. Calcula la presión parcial de eteno.
- El mayor rendimiento de etanol se obtiene a: ¿altas o bajas presiones?, ¿altas o bajas temperaturas?
- En la manufactura de amoníaco, el rendimiento de NH_3 se incrementa al condensarlo y extraer el líquido del recipiente. ¿La condensación del etanol funcionaría en este proceso?

Dato. Temperatura de ebullición del etanol = 80 °C

- Si sustituimos en la expresión de K_p y despejamos la presión parcial de eteno, obtenemos:

$$K_p = \left\{ \frac{p_{C_2H_5OH}}{p_{C_2H_4} p_{H_2O}} \right\}_{eq} \Rightarrow p_{C_2H_4} = \frac{1}{K_p} \left\{ \frac{p_{C_2H_5OH}}{p_{H_2O}} \right\}_{eq}$$

Al aplicar los valores dados, resulta:

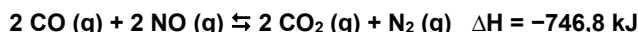
$$p_{C_2H_4} = \frac{1}{K_p} \left\{ \frac{p_{C_2H_5OH}}{p_{H_2O}} \right\}_{eq} = \frac{2,00 \cdot 10^2 \text{ (atm)}}{9 \cdot 10^3 \text{ (atm}^{-1}) \cdot 4,00 \cdot 10^2 \text{ (atm)}} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$$

- De acuerdo con el principio de Le Châtelier, al aumentar la presión, el equilibrio se desplaza hacia la derecha, ya que así disminuye el número de moles gaseosos, lo que contrarresta, parcialmente, el aumento de presión, que, supone un incremento del rendimiento de la formación de C_2H_5OH (g).

Al disminuir la temperatura, el equilibrio se desplaza hacia la derecha, ya que en este sentido la reacción es exotérmica ($\Delta H < 0$) y se desprende calor, lo que contrarresta, parcialmente, la disminución de temperatura. Es decir, el rendimiento de la formación de C_2H_5OH (g) se favorece con las temperaturas bajas.

- En este proceso no funcionaría la condensación del etanol, ya que el agua condensa a una temperatura mayor que a la que lo hace aquel.

- 8.44 El monóxido de carbono (CO) y el óxido nítrico (NO) son gases contaminantes que se encuentran en las emisiones de los automóviles. En condiciones adecuadas, se puede hacer reaccionar a estos dos gases para producir N_2 y CO_2 , que no son tóxicos:



En condiciones atmosféricas normales, las presiones parciales son: $p_{N_2} = 0,80$ atm, $p_{CO_2} = 3,0 \cdot 10^{-4}$ atm, $p_{CO} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ atm y $p_{NO} = 5,0 \cdot 10^{-7}$ atm.

- Predice la dirección en la cual se producirá la reacción.
- Razona si el aumento de la temperatura favorecerá la formación de N_2 y CO_2 .
- Calcula la energía libre estándar de la reacción, ΔG^0 a 25 °C.

Dato. $K_p = 3 \cdot 10^{120}$ a 25 °C

- El valor del cociente de reacción en términos de la presión (Q_p) para la mezcla dada es:

$$Q_p = \left\{ \frac{[p_{CO_2}]^2 [p_{N_2}]}{[p_{CO}]^2 [p_{NO}]^2} \right\}_{eq} = \frac{(3,0 \cdot 10^{-4})^2 \cdot (0,8)}{(5,0 \cdot 10^{-7})^2 \cdot (5,0 \cdot 10^{-5})^2} = 1,2 \cdot 10^{14}$$

Dado que el cociente de reacción no es igual al valor de la constante de equilibrio reacción a la temperatura dada ($Q_p \neq K_p$), el sistema no se encuentra en equilibrio químico. Como $Q_p < K_p$, la reacción procederá hacia la derecha, lo que entraña un aumento del cociente de reacción (Q_p) hasta que este alcance un valor igual al de la constante de equilibrio (K_p).

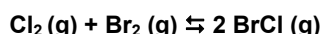
- b) Al elevar la temperatura, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, ya que en este sentido la reacción es endotérmica ($\Delta H > 0$) y se absorbe calor, lo que contrarresta, parcialmente, la elevación de temperatura. Es decir, la elevación de temperatura no favorece la formación de CO_2 y N_2 .
- c) La constante de equilibrio (K_p) de una reacción está relacionada con el valor de la variación de energía libre de Gibbs estándar de dicha reacción (ΔG^0) por medio de la expresión:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p$$

Al sustituir los valores dados, resulta:

$$\Delta G^0 (298 \text{ K}) = -8,314 (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \cdot 298 (\text{K}) \cdot \ln (3 \cdot 10^{120}) = -6,87 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1} = -687 \text{ kJ mol}^{-1}$$

8.45 El monocloruro de bromo, BrCl , un gas covalente con propiedades similares a las del Cl_2 , podría sustituir al cloro como desinfectante para el agua. Un mol de cloro y un mol de bromo se colocan en un matraz de 5,00 L y se permite que alcancen el equilibrio a determinada temperatura:



Si la constante K_c , a la temperatura del equilibrio, vale $4,7 \cdot 10^{-2}$,

- a) ¿Qué porcentaje de cloro ha reaccionado en el equilibrio?
- b) ¿Qué masa de cada especie se encuentra presente en el equilibrio?
- c) ¿Cómo desplazará la posición de equilibrio una disminución del volumen del recipiente de reacción?
- a) Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción, si denotamos x los moles de cloro que reaccionan, los moles en el equilibrio resultan:

	$\text{Cl}_2 (\text{g}) + \text{Br}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{BrCl} (\text{g})$		
Moles iniciales	1	1	0
Cambio en el n.º de moles	-x	-x	+2x
Moles en el equilibrio	1-x	1-x	2x

Si sustituimos los valores en la expresión de K_c , obtenemos:

$$K_c = \frac{[\text{BrCl}]^2}{[\text{Cl}_2][\text{Br}_2]} = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{1-x}{V}\right)\left(\frac{1-x}{V}\right)} = \frac{(2x)^2}{(1-x)^2} = 4,7 \cdot 10^{-2} \Rightarrow \frac{2x}{1-x} = \sqrt{4,7 \cdot 10^{-2}}$$

Al resolver esta ecuación, de primer grado, se obtiene: $x = 0,098$. Por tanto, los moles en el equilibrio son:

$$\text{mol de } \text{Cl}_2 = \text{mol de } \text{Br}_2 = 0,902$$

$$\text{mol de } \text{BrCl} = 0,196$$

El porcentaje de cloro que ha reaccionado, una vez alcanzado el equilibrio, es:

$$\frac{\text{mol reaccionan}}{\text{mol iniciales}} \cdot 100 = \frac{0,098 (\text{mol})}{1 (\text{mol})} \cdot 100 = 9,8\%$$

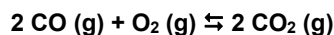
- b) Si utilizamos la masa molar de cada sustancia como factor de conversión de mol a gramos, las masas de las especies presentes en el equilibrio resultan:

$$\text{Cl}_2 : 0,902 (\text{mol}) \cdot \frac{70,9 (\text{g})}{1 (\text{mol})} = 63,9 \text{ g} \quad \text{Br}_2 : 0,902 (\text{mol}) \cdot \frac{159,8 (\text{g})}{1 (\text{mol})} = 144 \text{ g}$$

$$\text{BrCl} : 0,196 (\text{mol}) \cdot \frac{115,35 (\text{g})}{1 (\text{mol})} = 22,6 \text{ g}$$

- c) Al disminuir el volumen del recipiente, la presión aumenta. Para contrarrestar parcialmente este aumento de presión, el equilibrio se desplaza hacia el lado que contenga menor número de moles gaseosos. Como en este caso hay tanto moles gaseosos en el lado de los productos como en el de los reactivos, un cambio del volumen del recipiente no afecta a la posición de equilibrio. Si la mezcla estaba en equilibrio, seguirá estándolo a pesar de haber disminuido el volumen (si la temperatura permanece constante), por lo que la reacción no se desplaza en ningún sentido.

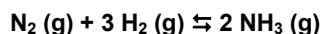
- 8.46 El monóxido de carbono es el contaminante que se encuentra en mayor cantidad en el aire de la troposfera. La constante de equilibrio, K_p , de la reacción:



es $1,4 \cdot 10^{90}$ a 25°C . Dada la magnitud de esta constante, ¿por qué no se convierte todo el monóxido de carbono en CO_2 ?

La reacción dada tiene una energía de activación (E_a) muy alta y, por ello, la velocidad a la que transcurre dicha reacción es muy lenta. Por tanto, no se llega a alcanzar el equilibrio químico.

- 8.47 Para la síntesis del amoníaco, a partir de nitrógeno e hidrógeno:



a 298 K , $\Delta G^0 = -33,0 \text{ kJ}$ y $\Delta H^0 = -92,2 \text{ kJ}$. Calcula el valor de la constante de equilibrio, K_p , a 800 K .

Sustituyendo los valores dados en la expresión que relaciona K_p con ΔG^0 , para la temperatura de 298 K obtenemos:

$$K_p (298 \text{ K}) = e^{-\frac{\Delta G^0(298 \text{ K})}{RT}} = e^{\frac{-33000 \text{ (J mol}^{-1}\text{)}}{8,314 \text{ (J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}\text{)} 298 \text{ (K)}}} = 6,09 \cdot 10^5$$

Al aplicar la ecuación de van't Hoff

$$\ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right],$$

resulta:

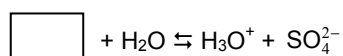
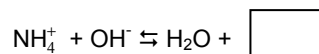
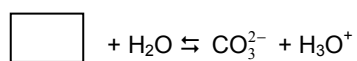
$$\ln \frac{K_p (800 \text{ K})}{6,09 \cdot 10^5} = \frac{-92200 \text{ (J mol}^{-1}\text{)}}{8,314 \text{ (J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}\text{)}} \left[\frac{1}{298} - \frac{1}{800} \right]$$

Al despejar $K_p (800 \text{ K})$ en la ecuación, obtenemos:

$$K_p (800 \text{ K}) = 6,09 \cdot 10^5 \cdot e^{-23,35} = 4,40 \cdot 10^{-5}$$

9 Reacciones de transferencia de protones

1. Completa los siguientes equilibrios ácido-base caracterizando los correspondientes pares ácido-base conjugados según la teoría de Brønsted y Lowry.



2. Se prepara una disolución a partir de 800 mg de hidróxido de sodio en agua suficiente hasta obtener un volumen de 200 cm³. Calcula su pH.
3. Calcula la concentración de las especies presentes en una disolución 10⁻² mol L⁻¹ de hidróxido de calcio.
4. ¿Qué pH posee una disolución de nitrato de amonio en agua?
5. Algunos productos blanqueantes poseen hipocloritos en su composición. Si por accidente se me cae vinagre en un cubo con dicho producto, ¿se producirá la reacción entre el ion hipoclorito y el ácido acético del vinagre?
 Datos. K_a (acético) = 1,8 · 10⁻⁵; K_a (hipocloroso) = 3,2 · 10⁻⁸.

6. Si 100 mL de una disolución de ácido hipocloroso contiene 0,001 mol de dicho ácido ($K_a = 3,2 \cdot 10^{-8}$), calcula:
- el pH de la disolución.
 - el grado de disociación del ácido.
 - si esos 100 mL de disolución se diluyen hasta un volumen total de 1 L, ¿cuál es el nuevo pH?

7. Calcula el pH de una disolución 0,20 N de ácido sulfúrico.

Datos. $K_a(\text{HSO}_4^-) = 1,26 \cdot 10^{-2}$.

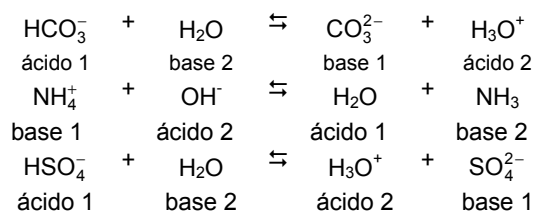
8. Se colocan 20 mL de una disolución $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de amoníaco en un matraz aforado de 500 mL y se completa con agua hasta conseguir dicha cantidad de disolución. ¿Qué color tomará la disolución al añadir unas gotas de fenolftaleína?

Datos. $K_b = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

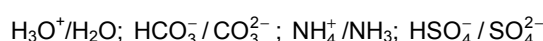
Nota. La fenolftaleína es un indicador cuyo intervalo de viraje se encuentra entre 8 y 9,5. Por debajo de $\text{pH} = 7$ es incolora, pasando a color rosa cuando alcanza $\text{pH} = 8$ y volviéndose completamente roja a partir de 9,5.

Solucionario

1. Según la teoría de Brönsted y Lowry, *ácido* es toda sustancia capaz de ceder H^+ y *base* es aquella capaz de aceptarlos. El equilibrio es reversible; el ácido genera una especie básica denominada:



Los pares ácido-base conjugados son los siguientes:



2. Calculamos la concentración inicial:

$$n = \frac{0,8(g)}{40(g \text{ mol}^{-1})} = 0,02 \text{ mol de NaOH} \quad [NaOH] = \frac{0,02}{0,2} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$$

El hidróxido sódico es una base fuerte, por lo que la disociación será completa: $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

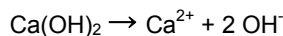
	NaOH	Na ⁺	OH ⁻
Concentración inicial (mol L ⁻¹)	0,1	0	0
Concentración final (mol L ⁻¹)	0	0,1	0,1

La concentración de ion OH^- será: $[OH^-] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. El producto iónico del agua es:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}; [H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{0,1} = 10^{-13}$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = 13$$

3. El hidróxido de calcio es una base fuerte que suponemos completamente ionizada:

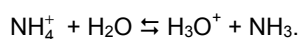


	Ca(OH) ₂	Ca ²⁺	OH ⁻
Concentración inicial (mol L ⁻¹)	0,01	0	0
Concentración final (mol L ⁻¹)	0	0,01	2 · 0,01

Por tanto, $[Ca(OH)_2] = 0$, $[Ca^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; $[OH^-] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

4. El nitrato de amonio es una sal formada a partir de un ácido fuerte y una base débil. En disolución se disocia totalmente en sus iones: $NH_4NO_3 \rightarrow NO_3^- + NH_4^+$.

El ion nitrato es una base débil, ya que proviene de un ácido fuerte y no sufre hidrólisis. El ion amonio es un ácido fuerte, pues su base conjugada es el amoníaco, que una base débil y, por tanto, sufre hidrólisis:



En consecuencia, la disolución es ácida.

5. La posible reacción sería: $CH_3COOH + ClO^- \rightleftharpoons HClO + CH_3COO^-$.

Si atendemos a los valores de los ácidos, observamos que dentro de la debilidad de ambos el de mayor tendencia a ceder los protones es el de mayor constante de disociación, es decir, el ácido acético. Por tanto, la ecuación se encuentra desplazada hacia la derecha; se produce la reacción.

La constante de este equilibrio se puede calcular agrupando especies de los dos equilibrios ácidos:

$$K = \frac{K_{a, \text{acético}}}{K_{a, \text{hipocloroso}}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{3,2 \cdot 10^{-8}} = 5,6 \cdot 10^2$$

6. Se trata de un ácido débil cuyo equilibrio podemos escribirlo según la expresión: $\text{HClO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$.

	HClO	ClO ⁻	H ₃ O ⁺
Concentración inicial (mol L ⁻¹)	0,01	0	0
Variación en la concentración (mol L ⁻¹)	-X	X	X
Concentración en el equilibrio (mol L ⁻¹)	0,01 - X	X	X

- a) A partir de la constante de disociación:

$$K_a = \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HClO}]} = \frac{x^2}{0,01 - x} \approx \frac{x^2}{0,01} = 3,2 \cdot 10^{-8} \Rightarrow x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

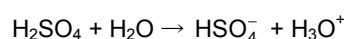
$$\text{pH} = -\log 1,8 \cdot 10^{-5} = 4,7$$

- b) Como $\alpha = \frac{x}{c} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} (\text{mol L}^{-1})}{10^{-2} (\text{mol L}^{-1})} = 1,8 \cdot 10^{-3}$, el grado de disociación del ácido es del 0,18%.

- c) La nueva concentración de la disolución es: $c = \frac{0,001 (\text{mol})}{1 (\text{L})} = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Procediendo igual que en a):

$$K_a = \frac{x^2}{10^{-3}} = 3,2 \cdot 10^{-8}; x = 5,7 \cdot 10^{-6} = [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \text{pH} = 5,2$$

7. El ácido sulfúrico es un ácido diprótico que sufre dos disociaciones. La primera de ellas se puede considerar completa, ya que es un ácido fuerte:



	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	H ₃ O ⁺
Concentración inicial (mol L ⁻¹)	0,20	0	0
Concentración final (mol L ⁻¹)	0	0,20	0,20

La segunda disociación es un equilibrio: $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$.

	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₃ O ⁺
Concentración inicial (mol L ⁻¹)	0,20	0	0,20
Variación en la concentración (mol L ⁻¹)	-x	x	x
Concentración en el equilibrio (mol L ⁻¹)	0,20 - x	x	0,20 + x

Si sustituimos en la constante de equilibrio de la segunda reacción, se resuelve sin aproximar, pues ahora la K_a es elevada, y el grado de disociación, alto, y, por tanto, lo es también la fracción disociada:

$$K_a = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{x(0,20 + x)}{0,20 - x} = 1,26 \cdot 10^{-2}; x = 0,01 \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,20 + 0,01 = 0,21$$

$$\text{pH} = -\log 0,21 = 0,68$$

8. Calculamos los moles iniciales de amoníaco contenidos en los 20 mL:

$$n = 0,1 (\text{mol L}^{-1}) \cdot 0,02 (\text{L}) = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

La concentración de la disolución preparada será:

$$[\text{NH}_3] = \frac{n_{\text{amoníaco}}}{V} = \frac{2 \cdot 10^{-3} (\text{mol})}{0,5 (\text{L})} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

El amoníaco es una base débil cuyo equilibrio viene dado por la expresión: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$.

	NH ₃	NH ₄ ⁺	OH ⁻
Concentración inicial (mol L ⁻¹)	4 · 10 ⁻³		
Variación en la concentración (mol L ⁻¹)	-x	+x	+x
Concentración en el equilibrio (mol L ⁻¹)	4 · 10 ⁻³ - x	x	x

$$K_a = 1,75 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x^2}{4 \cdot 10^{-3} - x} \approx \frac{x^2}{4 \cdot 10^{-3}}; x = [\text{OH}^-] = 2,65 \cdot 10^{-4}; \text{pOH} = 3,58 \Rightarrow \text{pH} = 10,42$$

Dado que el pH es mayor de 9,5, la coloración es roja.

9

Reacciones de transferencia de protones

EJERCICIOS PROPUESTOS

9.1 El ion hidrogenocarbonato, HCO_3^- , puede actuar como ácido y como base de Brønsted-Lowry.

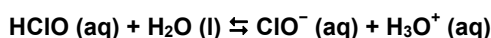
a) ¿Cuál es su ácido conjugado?

b) ¿Qué especie es su base conjugada?

a) Su ácido conjugado, que se obtiene sumando un ion H^+ , es el ácido carbónico: H_2CO_3

b) Su base conjugada, que se obtiene restando un ion H^+ , es el ion carbonato: CO_3^{2-}

9.2 De las especies que intervienen en el siguiente equilibrio, indica cuáles actúan como ácido y cuáles como base de Brønsted-Lowry:



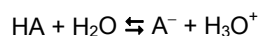
Actúan como ácidos, ya que ceden un ion H^+ , el HClO y el H_3O^+ .

Actúan como bases, ya que aceptan un ion H^+ , el H_2O y el ClO^- .

9.3 Razona si el ácido cloroso, HClO_2 ($K_a = 1,1 \cdot 10^{-2}$), es un ácido más fuerte o más débil que el ácido nitroso, HNO_2 ($K_a = 4,6 \cdot 10^{-4}$). ¿Cuál estará más disociado en disolución acuosa?

Un ácido es tanto más fuerte cuanto mayor sea su constante de acidez. Por tanto, el ácido cloroso es más fuerte que el ácido nitroso.

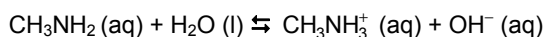
Por otra parte, cuanto mayor sea la constante de acidez de un ácido HA , más desplazado se encuentra hacia la derecha el equilibrio de disociación:



Por tanto, a concentraciones iguales, el ácido cloroso está más disociado en disolución acuosa que el ácido nitroso.

9.4 La metilamina, CH_3NH_2 , es una base débil. Escribe su equilibrio de disociación acuosa y la expresión de su constante de basicidad, K_b .

Al ser una base débil, la metilamina se disocia, parcialmente, al aceptar un protón del agua:



La expresión de su constante de basicidad (K_b) es:

$$K_b = \left\{ \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} \right\}_{\text{eq}}$$

9.5 Calcula el pH de una disolución $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ de HI , que es un ácido fuerte.

Un ácido fuerte, HA , se disocia totalmente:

	HA	$+$	H_2O	\rightarrow	A^-	$+$	H_3O^+
Concentraciones iniciales	0,010				0		≈ 0
Concentración finales	0				0,010		$\approx 0,010$

El pH vale, pues, $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (0,010) = 2,00$.

- 9.6 Determina el pH de una disolución $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido cianhídrico, HCN, un ácido débil cuya K_a vale $4,9 \cdot 10^{-10}$.

Si llamamos x a los moles L^{-1} de ácido cianhídrico que se ionizan, obtenemos:

	HCN	+ H ₂ O	⇌	CN ⁻	+ H ₃ O ⁺
Concentración inicial ($[]_0$)	0,010			0	≈0
Cambio en la concentración ($\Delta[]$)	-x			+x	+x
Concentración en el equilibrio ($[]_{\text{eq}}$)	0,010 - x			x	≈x

Se han despreciado los iones H_3O^+ procedentes de la autoionización del agua, ya que son muy pocos comparados con los que origina la ionización del HCN. Al sustituir las concentraciones de equilibrio en la expresión de la constante de acidez, y despejando, obtenemos:

$$K_a = \left\{ \frac{[\text{CN}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]} \right\}_{\text{eq}} = \frac{x \cdot x}{0,010 - x} = 4,9 \cdot 10^{-10} \Rightarrow x = 2,2 \cdot 10^{-6}$$

Dado que el valor de K_a es muy pequeño, el equilibrio anterior está muy desplazado hacia la izquierda. En consecuencia, la fracción de HCN que se ioniza es muy pequeña, por lo que podemos despreciar x frente a 0,010. Con dicha aproximación, esto es $0,010 - x \approx 0,010$, la ecuación anterior queda:

$$\frac{x \cdot x}{0,010} = 4,9 \cdot 10^{-10} \Rightarrow x = 2,2 \cdot 10^{-6}$$

Por tanto, el pH valdrá:

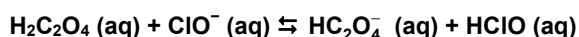
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (2,2 \cdot 10^{-6}) = 5,66$$

- 9.7 La piperidina ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$) es una base que se encuentra en cantidades pequeñas en la pimienta negra, y cuya constante de basicidad es $K_b = 1,3 \cdot 10^{-3}$. Calcula la K_a del ion piperidinio ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}^+$).

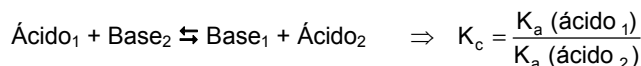
El ion piperidinio es el ácido conjugado de la piperidina. Por tanto, $K_a(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}^+) K_b(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}) = K_w$. Si despejamos $K_a(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}^+)$, obtenemos:

$$K_a(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N})} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,3 \cdot 10^{-3}} = 7,7 \cdot 10^{-12}$$

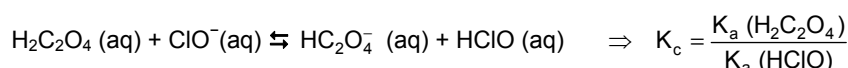
- 9.8 Sabiendo que la siguiente reacción está muy desplazada hacia la derecha, razona si el ácido oxálico, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, es más fuerte o más débil que el ácido hipocloroso, HClO:



Para un equilibrio ácido-base de Brønsted-Lowry cualquiera:



En particular, para la reacción dada:



Dado que el equilibrio anterior está muy desplazado hacia la derecha, el valor de su constante de equilibrio (K_c) es grande. En consecuencia, $K_a(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) > K_a(\text{HClO})$, es decir, el ácido oxálico es un ácido de Brønsted más fuerte que el ácido hipocloroso. En general, un equilibrio ácido-base está desplazado en el sentido en que el ácido más fuerte (con mayor K_a) sea el que ceda el protón.

- 9.9 El ion HPO_4^{2-} es una especie anfótera: puede actuar como ácido y como base. ¿Cuál es su base conjugada? ¿Qué especie es su ácido conjugado cuando actúa como base?**

La base conjugada de un ácido es la especie que se obtiene cuando aquel cede un protón. Por tanto, la base conjugada del ion HPO_4^{2-} es el ion fosfato: PO_4^{3-} .

El ácido conjugado de una base es la especie que se obtiene cuando esta acepta un protón. Por tanto, el ácido conjugado del ion HPO_4^{2-} es el ion dihidrógeno fosfato: H_2PO_4^- .

- 9.10 Utilizando el valor de la constante de acidez que se precise, calcula la constante de basicidad del ion PO_4^{3-} .**

El ion fosfato (PO_4^{3-}) es la base conjugada del ion HPO_4^{2-} . Por tanto, $K_a(\text{HPO}_4^{2-}) K_b(\text{PO}_4^{3-}) = K_w$. Si despejamos $K_b(\text{PO}_4^{3-})$, obtendremos:

$$K_b(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{K_w}{K_a(\text{HPO}_4^{2-})} = \frac{10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-13}} = 2,2 \cdot 10^{-2}$$

- 9.11 Escribe las ecuaciones de las reacciones entre el HCl estomacal y los siguientes antiácidos:**

- $\text{Al}(\text{OH})_3$
- $\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$
- CaCO_3

A igualdad de masa, ¿cuál consume más cantidad de HCl?

Las ecuaciones ajustadas de cada una de las reacciones dadas con el HCl son:

- $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{HCl} \rightarrow \text{AlCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3 + 4 \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{AlCl}_3 + \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CaCO}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Los mol de HCl consumidos por gramo de antiácido resultan:

- $\frac{3 \text{ (mol HCl)}}{1 \text{ (mol Al(OH)}_3)} \cdot \frac{1 \text{ (mol Al(OH)}_3)}{78,01 \text{ (g Al(OH)}_3)} = \frac{0,0385 \text{ (mol HCl)}}{1 \text{ (g Al(OH)}_3)}$
- $\frac{4 \text{ (mol HCl)}}{1 \text{ (mol NaAl(OH)}_2\text{CO}_3)} \cdot \frac{1 \text{ (mol NaAl(OH)}_2\text{CO}_3)}{144,00 \text{ (g NaAl(OH)}_2\text{CO}_3)} = \frac{0,0278 \text{ (mol HCl)}}{1 \text{ (g NaAl(OH)}_2\text{CO}_3)}$
- $\frac{2 \text{ (mol HCl)}}{1 \text{ (mol CaCO}_3)} \cdot \frac{1 \text{ (mol CaCO}_3)}{100,09 \text{ (g CaCO}_3)} = \frac{0,0120 \text{ (mol HCl)}}{1 \text{ (g CaCO}_3)}$

De los tres antiácidos dados, a igualdad de masa, el $\text{Al}(\text{OH})_3$ es el que consume más cantidad de HCl.

- 9.12 Algunos antiácidos comerciales combinan $\text{Al}(\text{OH})_3$ con $\text{Mg}(\text{OH})_2$. ¿Cuál crees que puede ser la razón?**

Los productos que contienen hidróxido de aluminio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, pueden causar estreñimiento, mientras que los que contienen hidróxido de magnesio, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, actúan como laxantes. Al combinar estos dos antiácidos, sus efectos secundarios se contrarrestan.

9.13 Indica cuáles de los antiácidos de la tabla dada producen gas al reaccionar con el ácido clorhídrico.

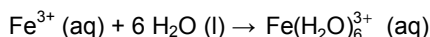
Los antiácidos que producen gas al reaccionar con el ácido clorhídrico son los que contienen el ion carbonato (CO_3^{2-}), ya que este reacciona con el HCl produciendo CO_2 gaseoso:



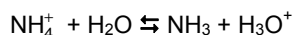
Es decir, Alka-Seltzer, NaHCO_3 ; Rennie, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y CaCO_3 ; Roloids $\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$; y Alkalak, CaCO_3 .

9.14 Considera las disoluciones de las siguientes sales: FeCl_3 , KClO_4 y NH_4I . ¿Cuáles de estas disoluciones serán ácidas, básicas o neutras?

De los iones formados en la ionización del cloruro de hierro (III), anión Cl^- y catión Fe^{3+} , solo el segundo reacciona con el agua, mientras que el primero proviene de un ácido fuerte (HCl). La reacción de los iones Fe^{3+} con el agua produce iones hidronio, por lo que la disolución de FeCl_3 es ácida:



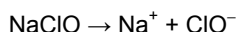
De los iones formados en la ionización del yoduro amónico, anión I^- y catión NH_4^+ , solo el segundo reacciona con el agua, ya que proviene de una base débil (el amoníaco), mientras que el primero proviene de un ácido fuerte (HI). La reacción de los iones amonio con el agua produce iones hidronio, por lo que la disolución de NH_4I también es ácida:



La disolución de perclorato de potasio es neutra, ya que ni los iones ClO_4^- ni los K^+ producidos en la disociación del KClO_4 reaccionan con el agua, dado que aquel procede de un ácido fuerte (HClO_4) y este de una base fuerte (KOH).

9.15 La lejía es una disolución acuosa de hipoclorito de sodio, NaClO . Predice el carácter ácido, básico o neutro de la lejía.

Al disolverse en agua, esta sal se disocia dando cationes Na^+ y aniones ClO^- :

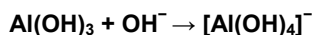


La constante de acidez del catión Na^+ es prácticamente nula, de modo que los iones Na^+ no reaccionan en absoluto con el agua. Por el contrario, el ion ClO^- posee una constante de basicidad apreciable, ya que es la base conjugada de un ácido débil (HClO). El resultado es que parte de los iones ClO^- captan un protón del agua y producen iones hidróxido:



Los iones OH^- formados son los responsables de que la disolución de NaClO sea básica, con un pH mayor de 7.

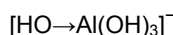
9.16 De acuerdo con la teoría de Lewis, la siguiente reacción es una reacción ácido-base:



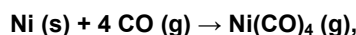
¿Qué especie es el ácido y cuál la base?

Una reacción en la que se forma un enlace covalente coordinado es una reacción ácido-base de Lewis. La especie que aporta el par de electrones de dicho enlace es la base de Lewis, mientras que la que lo acepta es el ácido de Lewis.

Por tanto, en la reacción anterior, la base de Lewis es el ion hidróxido, OH^- , y el ácido, el hidróxido de aluminio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, ya que el átomo de oxígeno del OH^- cede un par de electrones al átomo de aluminio del $\text{Al}(\text{OH})_3$ para formar un enlace covalente coordinado:

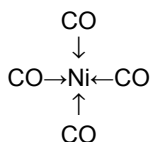


9.17 El proceso de Mond para la purificación del níquel metálico,



¿es un proceso ácido-base de Brønsted? ¿Es una reacción ácido-base de Lewis?

No se trata de una reacción ácido-base de Brønsted, ya que no se produce una transferencia de un protón. Se trata de una reacción ácido-base de Lewis, puesto que se forma un enlace covalente coordinado entre el átomo de níquel y el de carbono del CO.



EJERCICIOS Y PROBLEMAS

TEORÍA DE BRØNSTED Y LOWRY. CONSTANTES DE ACIDEZ Y BASICIDAD

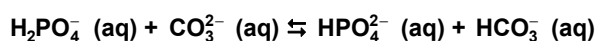
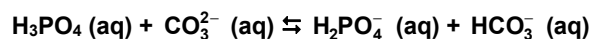
9.18 Utilizando el modelo de Brønsted y Lowry, escribe las ecuaciones que explican por qué las siguientes especies se comportan como ácidos débiles en agua:

- a) HNO_2 . c) $\text{Zn(H}_2\text{O)}_3\text{OH}^+$.
 b) $\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{3+}$. d) HF .

En el marco de la teoría de Brønsted–Lowry, un ácido débil es una especie que se disocia parcialmente en agua al ceder un protón. Las ecuaciones de las reacciones que tienen lugar al disolver las especies anteriores en agua, y que justifican su carácter ácido de de Brønsted–Lowry, son:

- a) $\text{HNO}_2 \text{ (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons \text{NO}_2^- \text{ (aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$
 b) $\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{3+} \text{ (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons [\text{Fe(H}_2\text{O)}_5\text{OH}]^{2+} \text{ (aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$
 c) $[\text{Zn(H}_2\text{O)}_3\text{OH}]^+ \text{ (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons \text{Zn(H}_2\text{O)}_2\text{(OH)}_2 \text{ (aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$
 d) $\text{HF (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons \text{F}^- \text{ (aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$

9.19 El NaH_2PO_4 y el Na_2HPO_4 se obtienen a partir del ácido fosfórico, H_3PO_4 , y de la sosa, Na_2CO_3 , según las reacciones:



Identifica los pares ácido-base conjugados de Brønsted-Lowry en cada una de estas reacciones e indica una especie que sea anfótera.

En el marco de la teoría de Brønsted y Lowry, una reacción entre un ácido y una base es, simplemente, una reacción de transferencia de protones. La especie que cede el protón es el ácido, y la que lo acepta, la base. Un par ácido (HA) / base (A⁻) conjugado difiere en un H⁺. Por tanto, obtenemos:

Ácido ₁ / base conjugada ₁	Ácido ₂ / base conjugada ₂
H ₃ PO ₄ / H ₂ PO ₄ ⁻	HCO ₃ ⁻ / CO ₃ ²⁻
H ₂ PO ₄ ⁻ / HPO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻ / CO ₃ ²⁻

Una especie anfótera puede ceder o aceptar un protón, dependiendo de frente a quién se encuentre. Este es el caso del ion H₂PO₄⁻: puede aceptar un protón (procedente, por ejemplo, del HCO₃⁻) para convertirse en H₃PO₄ (como ocurre en la primera reacción en el sentido de derecha a izquierda) y puede ceder un protón (por ejemplo, al ion CO₃²⁻) para convertirse en HPO₄²⁻ (como ocurre en la segunda reacción de derecha a izquierda).

Aunque en las reacciones dadas el HPO₄²⁻ actúa solo como base aceptando un protón (en la reacción 2 de izquierda a derecha), esta especie también puede actuar como ácido cediendo un protón a una base adecuada y transformándose en el ion fosfato, PO₄³⁻. El ion HPO₄²⁻ es, pues, también una especie anfótera.

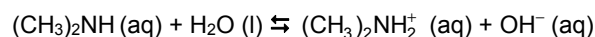
Análogamente, aunque en las reacciones dadas el HCO₃⁻ actúa solo como ácido aceptando un protón (en las reacciones 1 y 2 de izquierda a derecha), esta especie también es anfótera, ya que puede actuar como una base aceptando un protón, procedente de un ácido adecuado, y transformándose en H₂CO₃.

9.20 La dimetilamina, (CH₃)₂NH, un intermediario clave en la fabricación de detergentes, es una base débil.

a) Escribe la ecuación de la reacción de la dimetilamina con el agua.

b) La K_b de la dimetilamina es 5,9 · 10⁻⁴. Calcula la K_a del ion dimetilamonio, (CH₃)₂NH₂⁺.

a) Al ser una base débil, la dimetilamina se disocia, parcialmente, al aceptar un protón del agua:



b) El ion dimetilamonio es el ácido conjugado de la dimetilamina. Por tanto,

$$K_a [(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+] K_b [(\text{CH}_3)_2\text{NH}] = K_w$$

Al despejar K_a [(CH₃)₂NH₂⁺], obtenemos:

$$K_a [(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+] = \frac{K_w}{K_b [(\text{CH}_3)_2\text{NH}]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{5,9 \cdot 10^{-4}} = 1,7 \cdot 10^{-11}$$

9.21 La aspirina (K_a = 3,6 · 10⁻⁴) y el ibuprofeno (K_a = 2,5 · 10⁻⁵) son dos fármacos muy utilizados como analgésicos y antiinflamatorios. Ambos son ácidos de Brønsted-Lowry. ¿Cuál de los dos es un ácido más fuerte? Compara las constantes de basicidad, K_b, de sus bases conjugadas.

Un ácido es tanto más fuerte cuanto mayor sea su constante de acidez. Por tanto, la aspirina es un ácido más fuerte que el ibuprofeno, ya que K_a (aspirina) = 3,6 · 10⁻⁴ > K_a (ibuprofeno) = 2,5 · 10⁻⁵.

Para un par ácido (HA) / base (A⁻) conjugados,

$$K_a (\text{HA}) K_b (\text{A}^-) = K_w$$

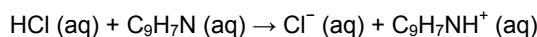
Esto implica que cuanto más fuerte sea un ácido (HA) más débil es su base conjugada (A⁻). Por tanto,

$$K_a (\text{aspirina}) > K_a (\text{ibuprofeno}) \Rightarrow K_b (\text{base conjugada de la aspirina}) < K_b (\text{base conjugada del ibuprofeno}).$$

9.22 La quinoleína, C_9H_7N , una base débil que se utiliza como conservante de especímenes anatómicos, tiene un $pK_b = 9,50$.

- a) Escribe la ecuación de la reacción de la quinoleína con el ácido clorhídrico.
 b) Calcula la K_a del ion $C_9H_7NH^+$.

a) En una reacción ácido-base de Brønsted-Lowry, el ácido cede un protón a la base. Por tanto, la ecuación de la reacción entre la quinoleína (una base de Brønsted-Lowry) y el ácido clorhídrico (un ácido de Brønsted-Lowry) es:



b) El ion $C_9H_7NH^+$ es el ácido conjugado de la quinoleína. Por tanto, $K_a (C_9H_7NH^+) K_b (C_9H_7N) = K_w$. Al despejar $K_a (C_9H_7NH^+)$, y teniendo en cuenta que $K_b = 10^{-pK_b}$, obtenemos:

$$K_a (C_9H_7NH^+) = \frac{K_w}{K_b (C_9H_7N)} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{10^{-9,50}} = 3,2 \cdot 10^{-5}$$

9.23 El ácido láctico, $HC_3H_5O_3$, es un ácido débil con $K_a = 1,4 \cdot 10^{-4}$. En contra de lo que se ha dicho toda la vida, parece ser que su acumulación en los músculos, tras un ejercicio intenso, no es el responsable del dolor de las agujetas. Calcula el valor de K_b de su base conjugada, el ion lactato, $C_3H_5O_3^-$.

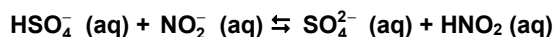
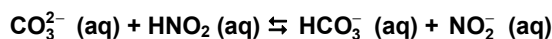
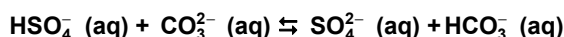
La constante de acidez (K_a) de un ácido HA está relacionada con la constante de basicidad (K_b) de su base conjugada A^- por la expresión:

$$K_a (HA) K_b (A^-) = K_w$$

Por tanto, la constante de basicidad del ion lactato ($C_3H_5O_3^-$) viene dada por:

$$K_b (C_3H_5O_3^-) = \frac{K_w}{K_a (HC_3H_5O_3)} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,4 \cdot 10^{-4}} = 7,1 \cdot 10^{-11}$$

9.24 Los equilibrios siguientes están todos desplazados hacia la derecha:



Basándote en dichos equilibrios, ¿cuál será el orden de acidez de las especies que actúan como ácidos? ¿Cuál es el orden de basicidad de las bases que intervienen?

En general, un equilibrio ácido-base de Brønsted-Lowry está desplazado en el sentido en el que el ácido más fuerte (con mayor K_a) ceda el protón.

En consecuencia, el primer equilibrio, desplazado en el sentido en el que el HSO_4^- cede su protón, indica que el HSO_4^- es más fuerte que el HCO_3^- y, por tanto, $K_a (HSO_4^-) > K_a (HCO_3^-)$.

El segundo equilibrio, desplazado en el sentido en el que el HNO_2 cede su protón, indica que el HNO_2 es más fuerte que el HCO_3^- y, por tanto, $K_a (HNO_2) > K_a (HCO_3^-)$.

El tercer equilibrio, desplazado en el sentido en el que el HSO_4^- cede su protón, indica que el HSO_4^- es más fuerte que el HNO_2 y, por tanto, $K_a (HSO_4^-) > K_a (HNO_2)$.

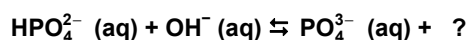
En resumen:

$$K_a (HSO_4^-) > K_a (HNO_2) > K_a (HCO_3^-)$$

Cuanto más fuerte sea un ácido HA, más débil es su base conjugada A^- . Por tanto,

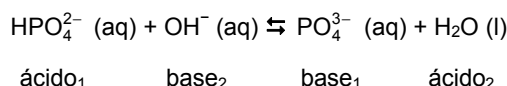
$$K_a (HSO_4^-) > K_a (HNO_2) > K_a (HCO_3^-) \Rightarrow K_b (SO_4^{2-}) < K_b (NO_2^-) < K_b (CO_3^{2-})$$

9.25 El Na_2CO_3 se usa para obtener NaH_2PO_4 y Na_2HPO_4 . Sin embargo, para eliminar el último H y obtener Na_3PO_4 , una sustancia muy utilizada en la limpieza de paredes, se requiere NaOH:



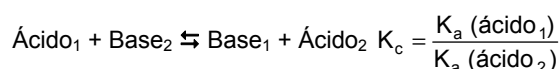
- a) Completa la reacción e identifica los pares ácido-base conjugados de Brønsted-Lowry.
 b) Utilizando los valores de las constantes de acidez convenientes, explica por qué se utiliza NaOH y no Na_2CO_3 , que es una sustancia más barata.

a)

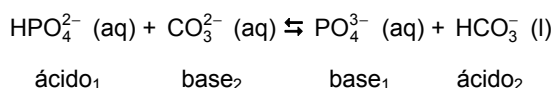


Un par ácido (HA) / base (A^-) conjugados de Brønsted-Lowry difieren en un H^+ . Por tanto, los pares ácido/base que aparecen en la reacción dada son $\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ y $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$.

b) Para un equilibrio ácido-base de Brønsted-Lowry cualquiera:



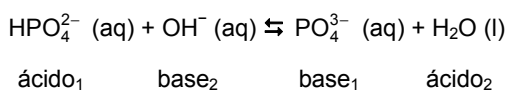
En particular, para la reacción del HPO_4^{2-} con el ion carbonato (CO_3^{2-}),



$$K_c = \frac{K_a (\text{HPO}_4^{2-})}{K_a (\text{HCO}_3^-)} = \frac{4,5 \cdot 10^{-13}}{4,7 \cdot 10^{-11}} = 9,6 \cdot 10^{-3}$$

Dado el pequeño valor de K_c , la reacción anterior está desplazada hacia la izquierda, es decir, el ion carbonato (CO_3^{2-}) no es una base suficientemente fuerte para aceptar un protón del HPO_4^{2-} y formar el ion fosfato en una extensión apreciable. De hecho, dado que el HPO_4^{2-} es un ácido más débil aún que el HCO_3^- , el ion fosfato (PO_4^{3-}) es una base más fuerte que el CO_3^{2-} .

Por el contrario, el PO_4^{3-} es una base más débil que el ion hidróxido (OH^-), de modo que el HPO_4^{2-} es un ácido más fuerte que el agua y, por tanto, la reacción:



tiene una constante de equilibrio:

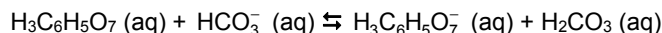
$$K_c = \frac{K_a (\text{HPO}_4^{2-})}{K_a (\text{H}_2\text{O})} > 1$$

En consecuencia, esta reacción sí se produce con una extensión apreciable.

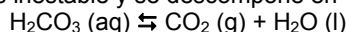
- 9.26** El ácido cítrico ($\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) es el principal responsable de la acidez de los limones. Razona si se formará CO_2 en la elaboración de galletas de limón, en cuyo proceso se mezcla zumo de limón con bicarbonato de sodio (NaHCO_3).

Datos $K_{a1}(\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) = 7,4 \cdot 10^{-4}$. K_a del ácido carbónico ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) = $4,4 \cdot 10^{-7}$

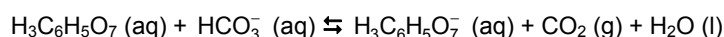
El ácido cítrico reacciona con el ion HCO_3^- , procedente de la disociación del bicarbonato de sodio, según un proceso de transferencia de un protón (reacción ácido-base de Brønsted-Lowry):



El ácido carbónico formado (H_2CO_3) es inestable y se descompone en CO_2 y agua:



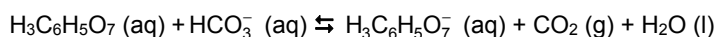
La ecuación del proceso global que tiene lugar es:



Para un equilibrio ácido-base de Brønsted-Lowry cualquiera:

$$\text{Ácido}_1 + \text{Base}_2 \rightleftharpoons \text{Base}_1 + \text{Ácido}_2 \Rightarrow K_c = \frac{K_a (\text{ácido}_1)}{K_a (\text{ácido}_2)}$$

En particular, para la reacción del ácido cítrico con el ion HCO_3^- :



$$K_c = \frac{K_a (\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)}{K_a (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})} = \frac{7,4 \cdot 10^{-4}}{4,4 \cdot 10^{-7}} = 1,7 \cdot 10^3$$

Dado el valor de la constante de equilibrio (K_c), la reacción anterior se produce, en el sentido de izquierda a derecha, en una extensión apreciable, de modo que en el proceso de elaboración de galletas referido sí se formará CO_2 gaseoso.

ESCALA DE pH. ANTIÁCIDOS

- 9.27** La concentración de H_3O^+ en el suelo de los bosques es de alrededor de $3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, mientras que en los suelos desérticos es de casi $1,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$. Esta diferencia se debe al CO_2 producido por descomposición de la materia orgánica. Calcula el pH de ambos tipos de suelos.

Si sustituimos los valores en la expresión correspondiente a la definición de pH, obtenemos:

$$\text{Suelo de los bosques: } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (3,2 \cdot 10^{-5}) = 4,49$$

$$\text{Suelos desérticos: } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1,0 \cdot 10^{-10}) = 10,00$$

- 9.28** El pH de los jugos gástricos es alrededor de 1,7. ¿Cuál es la concentración aproximada de los iones H_3O^+ en el estómago?

Al despejar la concentración de iones H_3O^+ en la expresión correspondiente a la definición de pH, obtenemos:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,7 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1,7} = 0,02 \text{ mol L}^{-1}$$

- 9.29** Recientemente, se ha desarrollado un sensor de pH capaz de funcionar en condiciones de extrema acidez. Con este aparato se encontró que el pH del agua subterránea en el interior de una mina abandonada era de $-3,6$ (¡el signo menos no es un error!). Calcula la concentración de iones H_3O^+ en esa agua.

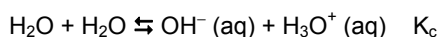
La concentración de iones H_3O^+ en el agua de esa mina abandonada es:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -3,6 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{3,6} = 4 \cdot 10^3 \text{ mol L}^{-1}$$

- 9.30** La constante de ionización del agua, K_w , a la temperatura del cuerpo (37°C) es $2,5 \cdot 10^{-14}$.

- a) Determina cuál es el pH de una disolución neutra a esta temperatura.
b) Si el pH de la sangre es $7,4$, ¿cuáles son las concentraciones de H_3O^+ y OH^- ?

- a) La ecuación de autoionización del agua:



La expresión del producto iónico del agua es:

$$K_w = K_c [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

Una disolución es neutra si $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$. Por tanto, en una disolución neutra se cumple:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = [\text{OH}^-]^2 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w}$$

Si sustituimos el valor de K_w a 37°C , obtenemos:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{2,5 \cdot 10^{-14}} = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

Por tanto, el pH de una disolución neutra a 37°C es:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1,6 \cdot 10^{-7}) = 6,80$$

- b) La concentración de iones hidronio y de iones hidróxido, respectivamente, en la sangre de $\text{pH} = 7,4$ y a la temperatura de 37°C es:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 7,4 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,4} = 4 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{2,5 \cdot 10^{-14}}{4 \cdot 10^{-8}} = 6 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

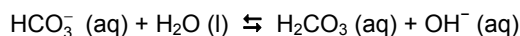
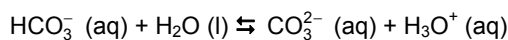
En un logaritmo, son significativos los dígitos a la derecha de la coma decimal. Los dígitos a la izquierda sirven para establecer la potencia de 10. Por tanto, se dan con una sola cifra significativa el dato del pH de la sangre y, en consecuencia, los resultados.

- 9.31** La picadura de hormiga roja o de abeja puede tratarse con una disolución de NaHCO_3 . En cambio, la picadura de avispa debe tratarse con vinagre o zumo de limón. ¿A qué se debe la diferencia?

La picadura de hormiga roja o abeja es ácida (debido al ácido fórmico), por lo que se neutraliza con una disolución de NaHCO_3 , que es básica. Por el contrario, la picadura de avispa es básica por lo cual, para su neutralización se necesita una disolución ácida: por ejemplo, vinagre (debido al ácido acético que contiene) o zumo de limón (que contiene ácido cítrico, además de otros ácidos).

- 9.32** A partir de los valores de las constantes de acidez o de basicidad pertinentes, explica por qué el hidrogeno carbonato de sodio, NaHCO_3 , puede utilizarse como antiácido.
www.e-sm.net/q2bach45

El NaHCO_3 se disocia totalmente y produce iones sodio (Na^+) e iones hidrógeno carbonato (HCO_3^-). Estos últimos tienen carácter anfótero: pueden actuar como un ácido y como uno de Brønsted-Lowry:



La constante de acidez del ion hidrógeno carbonato es $K_a (\text{HCO}_3^-) = 4,7 \cdot 10^{-11}$. Por otra parte, dado que el HCO_3^- es la base conjugada del ácido carbónico (H_2CO_3) podemos calcular $K_b (\text{HCO}_3^-)$ a partir del valor de $K_a (\text{H}_2\text{CO}_3)$:

$$K_b (\text{HCO}_3^-) = \frac{K_w}{K_a (\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{4,4 \cdot 10^{-7}} = 2,3 \cdot 10^{-8}$$

Dado que $K_b (\text{HCO}_3^-) > K_a (\text{HCO}_3^-)$, la reacción en la que el ion HCO_3^- se ioniza en agua generando iones OH^- se produce en mayor extensión que la reacción en la que lo hace el ion HCO_3^- para generar iones H_3O^+ . El resultado global es que una disolución de NaHCO_3 tiene carácter básico con un $\text{pH} > 7$.

El ácido carbónico es inestable y se descompone en agua según la ecuación: $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. El valor dado para $K_a (\text{H}_2\text{CO}_3)$ es, en realidad, la constante de acidez del CO_2 disuelto en agua: $K_a (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$. Véase el problema de síntesis 63.

pH DE DISOLUCIONES DE ÁCIDOS Y BASES

- 9.33** El ácido clorhídrico, HCl , es un ácido fuerte. Durante mucho tiempo, se pensaba que contenía oxígeno. Calcula el pH de una disolución $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl .

El HCl es un ácido fuerte que se disocia totalmente:

	HCl	+	H_2O	\rightarrow	Cl^-	+	H_3O^+
Concentraciones iniciales	0,05				0		≈ 0
Concentraciones finales	0				0,05		$\approx 0,05$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (0,05) = 1,3$$

- 9.34** El hidróxido de sodio, conocido como sosa cáustica, es el principal componente de muchos desatascadores de desagües y de limpiadores de hornos, ya que disuelve muy bien las grasas. Calcula el pH de una disolución que contiene 6,0 g de NaOH por litro.

La concentración de NaOH es:
$$\frac{6,0 \text{ (g)} \cdot \frac{1 \text{ (mol)}}{40 \text{ (g)}}}{1 \text{ (L)}} = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$$

El NaOH es una base fuerte que se disocia totalmente:

	NaOH	\rightarrow	Na^+	+	OH^-
Concentraciones iniciales	0,15		0		≈ 0
Concentraciones finales	0		0,15		$\approx 0,15$

Como $[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = K_w$, la concentración de iones hidronio será:
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{0,15} = 6,7 \cdot 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$$

Luego, $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (6,7 \cdot 10^{-14}) = 13,18$.

- 9.35 La llamada leche de magnesia es una mezcla de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (s) y agua, que se utiliza como antiácido. En 1 L de agua, se disuelven, aproximadamente, 0,01 g de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Calcula la concentración de iones hidróxido y el pH de esta disolución.

La concentración de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ es:

$$\frac{0,01 \text{ (g)} \cdot \frac{1 \text{ (mol)}}{58,33 \text{ (g)}}}{1 \text{ (L)}} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

El $\text{Mg}(\text{OH})_2$ es una base fuerte que se disocia totalmente. Cada mol de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ produce dos moles de iones hidróxido. La concentración de iones OH^- es:

$$[\text{OH}^-] = 2 \cdot 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ (mol L}^{-1}\text{)} = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	\rightarrow	Mg^{2+}	+	2 OH^-
Concentraciones iniciales	$1,7 \cdot 10^{-4}$		0		≈ 0
Concentraciones finales	0		$1,7 \cdot 10^{-4}$		$\approx 3,4 \cdot 10^{-4}$

Como $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$, la concentración de iones hidronio será:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{3,4 \cdot 10^{-4}} = 2,9 \cdot 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$$

Luego, $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (2,9 \cdot 10^{-11}) = 10,5$.

- 9.36 El ácido úrico, $\text{HC}_5\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_4$, puede acumularse en las articulaciones. Esta afección, muy dolorosa, se conoce como gota. Calcula el pH y el grado de disociación de una disolución $0,638 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido úrico, cuya constante de acidez es $K_a = 5,1 \cdot 10^{-6}$.

Si llamamos x a los moles L^{-1} de ácido úrico que se ionizan, tenemos:

	$\text{HC}_5\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_4 + \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$
Concentración inicial ($[\]_0$)	0,638		0 ≈ 0
Cambio en la concentración ($\Delta[\]$)	-x		+x +x
Concentración en el equilibrio ($[\]_{\text{eq}}$)	$0,638 - x$		x $\approx x$

Al sustituir las concentraciones de equilibrio en la expresión de la constante de acidez y despejar, obtenemos:

$$K_a = \left\{ \frac{[\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HC}_5\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_4]} \right\}_{\text{eq}} = \frac{x \cdot x}{0,638 - x} = 5,1 \cdot 10^{-6} \Rightarrow \frac{x \cdot x}{0,638} \approx 5,1 \cdot 10^{-6} \Rightarrow x = 1,8 \cdot 10^{-3}$$

Por tanto, el valor del pH será:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1,8 \cdot 10^{-3}) = 2,74$$

El grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{[\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_4^-]}{[\text{HC}_5\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_4]_{\text{inicial}}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-3} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}}{0,638} = 0,0028$$

Solucionario

- 9.37** La penicilina, el primer antibiótico utilizado para tratar infecciones bacterianas, es un ácido débil. Calcula el valor de su constante de acidez si sabemos que una disolución preparada añadiendo agua a 109,5 g de penicilina hasta obtener 625 mL tiene un pH igual a 1,55.

Dato. La masa molar de la penicilina es 356 g mol^{-1} .

La concentración inicial de penicilina, que designaremos HPen, es:

$$[\text{HPen}]_0 = \frac{109,5 \text{ (g)} \cdot \frac{1 \text{ (mol)}}{356 \text{ (g)}}}{0,625 \text{ (L)}} = 0,492 \text{ mol L}^{-1}$$

Si llamamos x a los mol L^{-1} de penicilina que se disocian, tenemos:

	HPen + H ₂ O ⇌ Pen ⁻ + H ₃ O ⁺
Concentración inicial ([] ₀)	0,492 0 ≈0
Cambio en la concentración (Δ[])	-x +x +x
Concentración en el equilibrio ([] _{eq})	0,492 - x x ≈x

La concentración de iones H₃O⁺ en el equilibrio podemos obtenerla a partir del valor del pH:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,55 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1,55} = 0,028 \text{ mol L}^{-1}$$

Al aplicar los valores en la expresión de la constante de acidez (K_a) de la penicilina, obtenemos:

$$K_a = \left\{ \frac{[\text{Pen}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPen}]} \right\}_{\text{eq}} = \frac{x \cdot x}{0,492 - x} = \frac{(0,028)^2}{0,492 - 0,028} = 1,7 \cdot 10^{-3}$$

- 9.38** Los arándanos rojos son ricos en ácido benzoico, C₆H₅COOH, un conservante natural, razón por la cual la mermelada de arándanos rojos puede tener menos azúcar que otras. Calcula el pH de una disolución saturada de ácido benzoico.

Datos. La K_a del ácido benzoico vale $6,5 \cdot 10^{-5}$ y su solubilidad en agua es de solo $3,42 \text{ g L}^{-1}$.

En una disolución saturada, la concentración es igual a la solubilidad. Por tanto, la concentración molar inicial de ácido benzoico es:

$$3,42 \text{ (g L}^{-1}\text{)} \cdot \frac{1 \text{ (mol)}}{122,13 \text{ (g)}} = 0,028 \text{ mol L}^{-1}$$

Si llamamos x a los moles L^{-1} de ácido benzoico que se ionizan, tenemos:

	C ₆ H ₅ COOH + H ₂ O ⇌ C ₆ H ₅ COO ⁻ + H ₃ O ⁺
Concentración inicial ([] ₀)	0,028 0 ≈0
Cambio en la concentración (Δ[])	-x +x +x
Concentración en el equilibrio ([] _{eq})	0,028 - x x ≈x

Al sustituir las concentraciones de equilibrio en la expresión de la constante de acidez (K_a) y despejar, obtenemos:

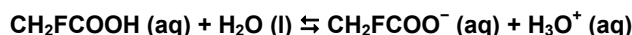
$$K_a = \left\{ \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} \right\}_{\text{eq}} = \frac{x \cdot x}{0,028 - x} = 6,5 \cdot 10^{-5} \Rightarrow x = 1,35 \cdot 10^{-3}$$

Luego, el pH será:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1,35 \cdot 10^{-3}) = 2,87$$

El resultado final lo expresamos solo con dos cifras significativas (en un logaritmo son significativos los dígitos a la derecha de la coma decimal; los dígitos a la izquierda sirven para establecer la potencia de 10), ya que K_a se conoce de este modo.

- 9.39** El ácido fluoroacético se encuentra en el *gifblaar*, una de las plantas más venenosas conocidas. Una disolución $0,318 \text{ mol L}^{-1}$ de este ácido tiene un $\text{pH} = 1,56$. Calcula la constante de acidez del ácido fluoroacético:



Si llamando x a los moles L^{-1} de ácido fluoracético que se disocian, tenemos:

	$\text{CH}_2\text{FCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{FCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$		
Concentración inicial ($[]_0$)	0,318	0	≈ 0
Cambio en la concentración ($\Delta []$)	$-x$	$+x$	$+x$
Concentración en el equilibrio ($[]_{\text{eq}}$)	$0,318 - x$	x	$\approx x$

La concentración de iones H_3O^+ en el equilibrio podemos obtenerla a partir del valor del pH:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,56 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1,56} = 0,028 \text{ mol L}^{-1}$$

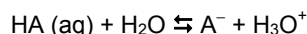
Al aplicar los valores en la expresión de la constante de acidez (K_a) del ácido fluoroacético, obtenemos:

$$K_a = \left\{ \frac{[\text{CH}_2\text{FCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_2\text{FCOOH}]} \right\}_{\text{eq}} = \frac{x \cdot x}{0,318 - x} = \frac{(0,028)^2}{0,318 - 0,028} = 2,7 \cdot 10^{-3}$$

- 9.40** El ácido láctico, $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$, se encuentra en la leche agria, en donde es producido por la acción de lactobacilos sobre la lactosa (el azúcar de la leche). Una disolución $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido láctico tiene un pH igual a 2,75.

- Determina el grado de ionización del ácido láctico en dicha disolución.
- Calcula la K_a del ácido láctico.

a) El grado de ionización (α) es igual a la fracción que se disocia. Es decir, para un ácido HA:



$$\alpha \text{ viene dado por: } \alpha = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]_0}$$

Si despreciamos los iones H_3O^+ procedentes de la autoionización del agua frente a los que se originan en la disociación del ácido HA, se tiene: $[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$

$$\text{Al aplicar los valores en la expresión anterior para } \alpha, \text{ obtenemos: } \alpha = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]_0} = \frac{10^{-2,75} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}}{0,025 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}} = 0,071$$

b) Si llamamos x a los moles L^{-1} de ácido láctico que se disocian, tenemos:

	$\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$		
Concentración inicial ($[]_0$)	0,025	0	≈ 0
Cambio en la concentración ($\Delta []$)	$-x$	$+x$	$+x$
Concentración en el equilibrio ($[]_{\text{eq}}$)	$0,025 - x$	x	$\approx x$

La concentración de iones H_3O^+ en el equilibrio podemos obtenerla a partir del valor del pH:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,75 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,75} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Al aplicar los valores en la expresión de la constante de acidez (K_a) del ácido láctico, obtenemos:

$$K_a = \left\{ \frac{[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3]} \right\}_{\text{eq}} = \frac{x \cdot x}{0,025 - x} = \frac{(1,8 \cdot 10^{-3})^2}{0,025 - 1,8 \cdot 10^{-3}} = 1,4 \cdot 10^{-4}$$

Solucionario

- 9.41** La estricnina ($C_{21}H_{22}N_2O_2$), un veneno utilizado para matar roedores, es una base débil cuya constante de basicidad es $K_b = 1,8 \cdot 10^{-6}$. Calcula el pH de una disolución saturada de estricnina, que contiene 16 mg/100 mL.

En una disolución saturada, la concentración es igual a la solubilidad. Por tanto, la concentración molar inicial de estricnina es:

$$\frac{0,016 \text{ (g)} \cdot \frac{1 \text{ (mol)}}{334,45 \text{ (g)}}}{0,100 \text{ (L)}} = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

La estricnina es una base débil, por lo que reaccionará con el agua según el equilibrio: $C_{21}H_{22}N_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons HC_{21}H_{22}N_2O_2^+ + OH^-$

Si llamamos x a los moles L^{-1} de estricnina que se ionizan, tenemos:

	$C_{21}H_{22}N_2O_2 + H_2O$	\rightleftharpoons	$HC_{21}H_{22}N_2O_2^+ + OH^-$
Concentración inicial ($[]_0$)	$4,8 \cdot 10^{-4}$		0 ≈ 0
Cambio en la concentración ($\Delta []$)	$-x$		$+x$ $+x$
Concentración en el equilibrio ($[]_{eq}$)	$4,8 \cdot 10^{-4} - x$		x $\approx x$

Al sustituir las concentraciones de la tabla en la expresión de la constante de basicidad (K_b), obtenemos:

$$K_b = \left\{ \frac{[HC_{21}H_{22}N_2O_2^+][OH^-]}{[C_{21}H_{22}N_2O_2]} \right\}_{eq} = \frac{x \cdot x}{4,8 \cdot 10^{-4} - x} = 1,8 \cdot 10^{-6} \Rightarrow x = 2,85 \cdot 10^{-6}$$

Por tanto, la concentración de iones H_3O^+ es: $[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{2,85 \cdot 10^{-5}} = 3,51 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$

Entonces, el pH vale: $pH = -\log [H_3O^+] = -\log (3,51 \cdot 10^{-10}) = 9,45$

El resultado final lo expresamos con solo dos cifras significativas (en un logaritmo son significativos los dígitos a la derecha de la coma decimal; los dígitos a la izquierda sirven para establecer la potencia de 10), ya que K_b se conoce esta forma.

- 9.42** La etanolamina, $HOC_2H_4NH_2$, es un líquido viscoso con olor parecido al amoníaco que se utiliza para eliminar el sulfuro de hidrógeno del gas natural. Se tiene una disolución de etanolamina en agua en la que esta se encuentra disociada en un 1,5%. Sabiendo que K_b vale $3,2 \cdot 10^{-5}$, calcula:

a) La concentración inicial de etanolamina.

b) El pH de la disolución.

a) Llamemos C_0 a la concentración molar inicial de etanolamina. Los moles L^{-1} de etanolamina que se disocian son: $C_0 \frac{1,5}{100} = 0,015 C_0$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción de disociación, tenemos:

	$HOC_2H_4NH_2 + H_2O$	\rightleftharpoons	$HOC_2H_4NH_3^+ + OH^-$
Concentración inicial ($[]_0$)	C_0		0 ≈ 0
Cambio en la concentración ($\Delta []$)	$-0,015C_0$		$+0,015C_0$ $+0,015C_0$
Concentración en el equilibrio ($[]_{eq}$)	$0,985C_0$		$0,015C_0$ $\approx 0,015C_0$

Al aplicar estos valores en la expresión de la constante de basicidad (K_b) de la etanolamina y despejar,

$$\text{obtenemos: } K_b = \left\{ \frac{[HOC_2H_4NH_3^+][OH^-]}{[HOC_2H_4NH_2]} \right\}_{eq} = \frac{(0,015 C_0)^2}{0,985 C_0} = 3,2 \cdot 10^{-5} \Rightarrow C_0 = 0,14 \text{ mol L}^{-1}$$

b) La concentración de iones H_3O^+ es, pues,

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{(0,015) \cdot (0,14)} = 4,8 \cdot 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$$

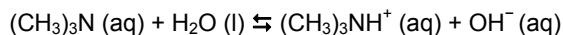
Por tanto, el pH es: $pH = -\log [H_3O^+] = -\log (4,8 \cdot 10^{-12}) = 11,32$

9.43 La trimetilamina, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, es uno de los responsables del desagradable olor del pescado en descomposición. Una disolución $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ de trimetilamina tiene un pH igual a 11,28.

a) Determina el grado de ionización de la trimetilamina.

b) Calcula la K_b de esta base orgánica.

a) El grado de ionización de una base (α) es igual a la fracción de la misma que se disocia. Por tanto, para la trimetilamina, que se disocia en agua según la ecuación:



$$\text{el valor de } \alpha \text{ viene dado por: } \alpha = \frac{[(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+]_{\text{eq}}}{[(\text{CH}_3)_3\text{N}]_0}$$

Si despreciamos los iones OH^- procedentes de la autoionización del agua frente a los que se originan en la disociación de la trimetilamina, se tiene:

$$[(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+]_{\text{eq}} = [\text{OH}^-]$$

La concentración de iones OH^- puede obtenerse a partir del pH:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_w}{10^{-\text{pH}}}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{10^{-11,28}} = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Sustituyendo en la expresión anterior para α , se obtiene:

$$\alpha = \frac{[(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+]_{\text{eq}}}{[(\text{CH}_3)_3\text{N}]_0} = \frac{[\text{OH}^-]}{[(\text{CH}_3)_3\text{N}]_0}$$

$$\alpha = \frac{1,9 \cdot 10^{-3} (\text{mol L}^{-1})}{0,050 (\text{mol L}^{-1})} = 0,038$$

b) Si sustituimos los valores de las concentraciones de equilibrio en la expresión de la constante de basicidad (K_b) de la trimetilamina, obtenemos:

$$K_b = \left\{ \frac{[(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[(\text{CH}_3)_3\text{N}]} \right\}_{\text{eq}}$$

$$K_b = \frac{(1,9 \cdot 10^{-3})^2}{0,050 - 1,9 \cdot 10^{-3}} = 7,5 \cdot 10^{-5}$$

Se ha tenido en cuenta que la concentración de trimetilamina que se encuentra sin disociar, una vez alcanzado el equilibrio, es igual a la concentración inicial menos la que se ha disociado:

$$[(\text{CH}_3)_3\text{N}]_{\text{eq}} = [(\text{CH}_3)_3\text{N}]_0 - [(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+]_{\text{eq}}$$

Solucionario

- 9.44** Una disolución de amoníaco de uso doméstico tiene una densidad igual a $0,98 \text{ g mL}^{-1}$ y posee un $6,8\%$ en masa de NH_3 . Calcula cuántos mililitros de esta disolución deben diluirse en agua para obtener 625 mL de una disolución de $\text{pH} = 11,58$.

Dato. $K_b(\text{NH}_3) = 1,81 \cdot 10^{-5}$.

La concentración inicial, en mol L^{-1} , de la disolución de amoníaco dada es:

$$[\text{NH}_3]_0 = \frac{0,98 \text{ (g disol.)}}{1 \text{ (mL disol.)}} \cdot \frac{1000 \text{ (mL)}}{1 \text{ (L)}} \cdot \frac{6,8 \text{ (g NH}_3\text{)}}{100 \text{ (g disol.)}} \cdot \frac{1 \text{ (mol NH}_3\text{)}}{17,04 \text{ (g NH}_3\text{)}} = \frac{3,9 \text{ (mol NH}_3\text{)}}{1 \text{ (L disol.)}} = 3,9 \text{ mol L}^{-1}$$

Si llamamos C_0 a la concentración inicial de amoníaco en una disolución cuyo pH sea $11,58$, y x a los mol por litro de amoníaco que se disocian en dicha disolución, tenemos:

	NH_3	$+$	H_2O	\rightleftharpoons	NH_4^+	$+$	OH^-
Concentración inicial ($[]_0$)	C_0				0		≈ 0
Cambio en la concentración ($\Delta []$)	$-x$				$+x$		$+x$
Concentración en el equilibrio ($[]_{\text{eq}}$)	$C_0 - x$				$+x$		$\approx x$

La concentración de iones hidronio en dicha disolución es: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-11,58} \text{ mol L}^{-1}$ y, por tanto, la concentración de iones hidróxido tiene que ser:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{10^{-11,58}} = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Al aplicar los valores en la expresión de la constante de basicidad (K_b) del amoníaco y despejar C_0 , obtenemos:

$$K_b = \left\{ \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \right\}_{\text{eq}} = \frac{x^2}{C_0 - x} = \frac{(3,8 \cdot 10^{-3})^2}{(C_0 - 3,8 \cdot 10^{-3})} = 1,81 \cdot 10^{-5} \Rightarrow C_0 = 0,80 \text{ mol L}^{-1}$$

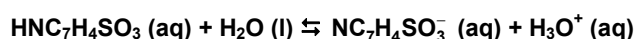
Los 625 mL de una disolución $0,80 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_3 contienen: $0,625 \text{ (L)} \cdot \frac{0,80 \text{ (mol NH}_3\text{)}}{1 \text{ (L)}} = 0,50 \text{ mol NH}_3$

El volumen de la disolución inicial, de concentración $3,9 \text{ mol L}^{-1}$, que contiene esta cantidad de NH_3 es:

$$0,50 \text{ (mol NH}_3\text{)} \cdot \frac{1 \text{ (L)}}{3,9 \text{ (mol NH}_3\text{)}} = 0,128 \text{ L} = 128 \text{ mL}$$

Por tanto, para preparar 625 mL de una disolución cuyo pH sea $11,58$, hay que tomar 128 mL de la disolución inicial (con riqueza del $6,8\%$ en masa de NH_3) y diluir con agua hasta completar 625 mL de la disolución final.

- 9.45** La sacarina, un edulcorante artificial bajo en calorías, es un ácido muy débil cuyo pK_a vale $11,68$ a 25°C . En disolución acuosa se ioniza según el equilibrio:



Calcula el pH de una disolución $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ de sacarina.

Si llamamos x a los moles L^{-1} de sacarina que se ionizan, tenemos:

	$\text{HNC}_7\text{H}_4\text{SO}_3$	$+$	H_2O	\rightleftharpoons	$\text{NC}_7\text{H}_4\text{SO}_3^-$	$+$	H_3O^+
Concentración inicial ($[]_0$)	0,20				0		≈ 0
Cambio en la concentración ($\Delta []$)	$-x$				$+x$		$+x$
Concentración en el equilibrio ($[]_{\text{eq}}$)	$0,20 - x$				x		$\approx x$

Al sustituir las concentraciones de equilibrio en la expresión de la constante de acidez (K_a) y despejar, obtenemos:

$$K_a = \left\{ \frac{[\text{NC}_7\text{H}_4\text{SO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNC}_7\text{H}_4\text{SO}_3]} \right\}_{\text{eq}} = \frac{x \cdot x}{0,20 - x}$$

La K_a de la sacarina se determina a partir del pK_a : $\text{pK}_a = -\log K_a \Rightarrow K_a = 10^{-\text{pK}_a} = 10^{-11,68} = 2,1 \cdot 10^{-12}$

Si sustituimos este valor en la ecuación anterior y despejamos el valor de x , obtenemos:

$$\frac{x \cdot x}{0,20 - x} = 2,1 \cdot 10^{-12} \Rightarrow \frac{x^2}{0,20} \approx 2,1 \cdot 10^{-12} \Rightarrow x = 6,5 \cdot 10^{-7}$$

(Dado el valor tan pequeño de K_a , el equilibrio está muy desplazado hacia la izquierda, de manera que puede desprejarse x frente a $0,20$.)

Por tanto, el pH es: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (6,5 \cdot 10^{-7}) = 6,19$

9.46 El ácido ascórbico, $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ (vitamina C), es un ácido diprótico ($K_{a1} = 7,9 \cdot 10^{-5}$ y $K_{a2} = 5,0 \cdot 10^{-12}$). Calcula el pH y la concentración de todas las especies presentes en una disolución $0,080 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido ascórbico.

Dado que K_{a2} es mucho menor que K_{a1} , los iones H_3O^+ procedentes de la disociación del $\text{HC}_6\text{H}_6\text{O}_6^-$ pueden despreciarse frente a los que proceden de la disociación del $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$, es decir, para el cálculo del pH basta considerar la primera disociación.

Si llamamos x a los mol L^{-1} de sacarina que se ionizan, tenemos:

	$\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HC}_6\text{H}_6\text{O}_6^- + \text{H}_3\text{O}^+$
Concentración inicial ($[]_0$)	0,080 0 ≈ 0
Cambio en la concentración ($\Delta []$)	-x +x +x
Concentración en el equilibrio ($[]_{\text{eq}}$)	$0,080 - x$ x $\approx x$

Si sustituimos las concentraciones de equilibrio en la expresión de la constante de acidez (K_{a1}), y despejamos, obtenemos:

$$K_{a1} = \left\{ \frac{[\text{HC}_6\text{H}_6\text{O}_6^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6]} \right\}_{\text{eq}} = \frac{x \cdot x}{0,080 - x} = 7,9 \cdot 10^{-5} \Rightarrow x = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

Por tanto, el pH es:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (2,5 \cdot 10^{-3}) = 2,60$$

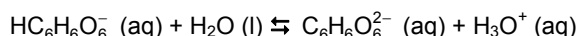
y las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{HC}_6\text{H}_6\text{O}_6^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6] = 0,080 \text{ mol L}^{-1} - 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} = 0,078 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Dado que el valor de K_{a2} es muy pequeño, el equilibrio correspondiente a la segunda ionización:



está muy desplazado hacia la izquierda. Por ello, la fracción de $\text{HC}_6\text{H}_6\text{O}_6^-$ que se disocia para dar $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6^{2-}$ es muy pequeña, lo que justifica que se tome como $[\text{HC}_6\text{H}_6\text{O}_6^-]$ el valor obtenido en la primera disociación.

Finalmente, la concentración de $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6^{2-}$ se determina despejando en la expresión de la constante de acidez (K_{a2}) para la segunda ionización:

$$K_{a2} = \left\{ \frac{[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HC}_6\text{H}_6\text{O}_6^-]} \right\}_{\text{eq}} \Rightarrow [\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6^{2-}] = K_{a2} \cdot \frac{[\text{HC}_6\text{H}_6\text{O}_6^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 5,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$$

Dado que $[\text{HC}_6\text{H}_6\text{O}_6^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$, el valor de $[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6^{2-}]$ coincide con el de K_{a2} .

9.47 La expresión para el porcentaje de ionización de un ácido débil es:

$$\% \text{ ionizado} = \frac{100}{1 + 10^{(\text{pK}_a - \text{pH})}}$$

- a) Demuestra dicha ecuación. ¿Qué suposiciones hay que hacer para obtenerla?
 b) Utiliza dicha ecuación para calcular el porcentaje de ionización de ácido butírico en una disolución cuyo pH es 2,60. La K_a del ácido butírico (responsable del olor de la mantequilla rancia) es $1,6 \cdot 10^{-5}$.

a) El porcentaje de ionización de un ácido débil (HA) viene dado por:

$$\% \text{ ionizado} = 100 \alpha = 100 \frac{[A^-]_{\text{eq}}}{[HA]_0} = \frac{100 [A^-]_{\text{eq}}}{[A^-]_{\text{eq}} + [HA]_{\text{eq}}}$$

Si dividimos el numerador y el denominador de la expresión anterior por $[A^-]$, resulta:

$$\% \text{ ionizado} = \frac{100 [A^-]_{\text{eq}}}{[A^-]_{\text{eq}} + [HA]_{\text{eq}}} = \frac{100}{1 + \frac{[HA]_{\text{eq}}}{[A^-]_{\text{eq}}}}$$

A partir de la expresión de la constante de acidez de HA (K_a), y de la definición de pH y pK_a , se obtiene:

$$K_a = \left\{ \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \right\}_{\text{eq}} \Rightarrow \frac{[HA]_{\text{eq}}}{[A^-]_{\text{eq}}} = \frac{[H_3O^+]}{K_a} = \frac{10^{-\text{pH}}}{10^{-\text{pK}_a}} = 10^{(\text{pK}_a - \text{pH})}$$

Al llevar este resultado a la ecuación anterior, resulta:

$$\% \text{ ionizado} = \frac{100}{1 + \frac{[HA]_{\text{eq}}}{[A^-]_{\text{eq}}}} = \frac{100}{1 + 10^{(\text{pK}_a - \text{pH})}},$$

que es la ecuación que se quería demostrar. Se trata de una ecuación general, ya que en su deducción no se ha hecho ninguna suposición particular.

- b) Para el ácido butírico, $\text{pK}_a = -\log(1,6 \cdot 10^{-5}) = 4,80$. Si sustituimos los valores en la ecuación anterior, se obtiene:

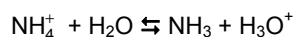
$$\% \text{ ionizado} = \frac{100}{1 + 10^{(\text{pK}_a - \text{pH})}} = \frac{100}{1 + 10^{(4,80 - 2,60)}} = 0,63\%$$

PROPIEDADES ÁCIDO-BASE DE LAS SALES

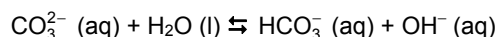
9.48 Los arándanos necesitan un suelo bastante ácido para prosperar. Razona cuál de los siguientes fertilizantes nitrogenados es el más adecuado para cultivarlos:

- a) Nitrato de amonio, NH_4NO_3 .
 b) Carbonato de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.
 c) Disolución acuosa de amoníaco, NH_3 .
 d) Nitrato de sodio, NaNO_3 .

- a) De los iones formados en la ionización del nitrato de amonio, el anión NO_3^- no sufre hidrólisis, ya que al ser la base conjugada de un ácido fuerte (HNO_3) su fuerza como base es casi nula. Por otra parte, el catión NH_4^+ es el ácido conjugado de una base débil (amoníaco). En consecuencia, la reacción de los iones amonio con el agua produce iones hidronio, por lo que la disolución de nitrato de amonio es ácida:



- b) El carbonato de amonio se disocia en agua y produce iones amonio e iones carbonato. Como se acaba de ver, los iones amonio tienen carácter ácido. Por su parte, el ion carbonato (CO_3^{2-}) es la base conjugada del HCO_3^- , un ácido débil. En consecuencia, los iones CO_3^{2-} tienen carácter básico y se hidrolizan formando iones hidróxido:

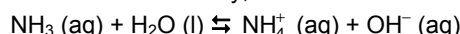


Si comparamos el valor de la constante de acidez (K_a) del NH_4^+ con la de basicidad (K_b) del CO_3^{2-} ,

$$K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3)} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,5 \cdot 10^{-5}} = 6,7 \cdot 10^{-10} < K_b(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_w}{K_a(\text{HCO}_3^-)} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{4,8 \cdot 10^{-11}} = 2,1 \cdot 10^{-4},$$

se puede concluir que la hidrólisis de los iones amonio (en la que se forman iones H_3O^+) se produce en menor extensión que la de los iones carbonato (en la que se forman iones OH^-). En consecuencia, la disolución de carbonato de amonio es básica.

- c) Dado que el amoníaco es una base de Brønsted-Lowry, su disolución acuosa tiene carácter básico:



- d) La disolución acuosa de nitrato de sodio es neutra, ya que ni los iones Na^+ ni los NO_3^- producidos en la disociación del NaNO_3 reaccionan con el agua. En efecto, los iones Na^+ no tienen carácter ácido, ya que proceden de una base fuerte, y los iones NO_3^- no poseen carácter básico, puesto que son la base conjugada de un ácido fuerte.

Por tanto, de las cuatro sustancias dadas, solo el nitrato de amonio da lugar a disoluciones acuosas ácidas. Dado que los arándanos requieren un suelo ácido, el mejor fertilizante para el cultivo de esta baya es el NH_4NO_3 .

9.49 El benzoato de sodio, $\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_2$, se utiliza como preservativo de los alimentos (código E-211). Calcula el pH de una disolución $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de dicho compuesto. La constante de acidez del ácido benzoico, $\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$, es $6,5 \cdot 10^{-5}$.

El $\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ es una sal soluble que se encuentra disociada totalmente:

	$\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_2$	\rightarrow	Na^+	+	$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$
Concentraciones iniciales	0,30		0		0
Concentraciones finales	0		0,30		0,30

Los iones Na^+ no sufren hidrólisis, ya que proceden de una base fuerte. Sin embargo, los iones $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$ tienen carácter básico, ya que son la base conjugada del ácido benzoico ($\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$), que es un ácido débil. Si llamamos x a los moles L^{-1} de $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$ que se protonan, tenemos:

	$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$	+	H_2O	\rightleftharpoons	$\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$	+	OH^-
Concentración inicial ($[]_0$)	0,30				0		≈ 0
Cambio en la concentración ($\Delta []$)	-x				+x		+x
Concentración en el equilibrio ($[]_{\text{eq}}$)	$0,30 - x$				x		$\approx x$

Al sustituir los valores en la expresión de la constante de basicidad (K_b) del ion benzoato, obtenemos:

$$K_b = \left\{ \frac{[\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2][\text{OH}^-]}{[\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-]} \right\}_{\text{eq}} = \frac{x^2}{0,30 - x} = \frac{K_w}{K_a(\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2)} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{6,5 \cdot 10^{-5}} = 1,5 \cdot 10^{-10}$$

Para que el cociente que aparece en la ecuación anterior sea $1,5 \cdot 10^{-10}$, el valor de x debe ser muy pequeño. Por tanto, podemos hacer la aproximación: $0,30 - x \approx 0,30$

La ecuación de arriba queda entonces, $\frac{x^2}{0,30} = 1,5 \cdot 10^{-10} \Rightarrow x = 6,7 \cdot 10^{-6}$

Por tanto, la concentración de iones hidróxido es $[\text{OH}^-] = 6,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ y el valor del pH resulta:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = -\log \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{6,7 \cdot 10^{-6}} = 8,83$$

Solucionario

- 9.50** Una disolución acuosa $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido perclórico, HClO_4 , tiene un pH de 1,00. Si se disuelve perclorato de sodio en agua, ¿el pH será mayor, menor o el mismo que el valor observado antes de añadir la sal?

La concentración de iones hidronio en la disolución $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl es:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,00 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1,00} = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$$

Por tanto, el ácido perclórico (HClO_4) se encuentra totalmente disociado en agua, es decir, se trata de un ácido fuerte. En consecuencia, al disolver perclorato de sodio en agua, no se observará ningún cambio de pH, ya que al tratarse de una sal procedente de un ácido y de una base fuertes, ni el catión (Na^+) ni el anión (ClO_4^-) originados en la disociación de la sal experimentan hidrólisis.

- 9.51** El ion $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ es un ácido con $K_a = 1,2 \cdot 10^{-5}$. Por esta razón, el papel, al que se adiciona $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ para hacerlo más resistente y menos poroso, es ácido. Calcula el pH y el tanto por ciento de hidrólisis de una disolución $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

El sulfato de aluminio es una sal soluble que se disocia totalmente en agua:

	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2 \text{Al}^{3+} + 3 \text{SO}_4^{2-}$		
Concentraciones iniciales	0,050	0	0
Concentraciones finales	0	0,100	0,150

El ion SO_4^{2-} apenas sufre hidrólisis, pues es la base conjugada de un ácido bastante fuerte, mientras que el ion Al^{3+} (o más exactamente, los iones $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) sí la experimenta, ya que muestra carácter ácido. Si llamamos x a los moles L^{-1} de $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ que se hidrolizan, tenemos:

	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$		
Concentración inicial ($[]_0$)	0,100	0	0
Cambio en la concentración ($\Delta[]$)	-x	+x	+x
Concentración en el equilibrio ($[]_{\text{eq}}$)	$0,100 - x$	x	$\approx x$

Si sustituimos los valores de las concentraciones de equilibrio en la expresión de la constante de acidez (K_a) del $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, obtenemos:

$$K_a = \left\{ \frac{[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]} \right\}_{\text{eq}} = \frac{x \cdot x}{0,100 - x} = 1,2 \cdot 10^{-5} \Rightarrow x = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Por tanto, el pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1,1 \cdot 10^{-3}) = 2,96$$

El porcentaje de hidrólisis viene dado por:

$$\% \text{ hidrólisis} = 100 \alpha = 100 \cdot \frac{[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]_0} = \frac{100 \cdot 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}}{0,100 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}} = 1,1\%$$

- 9.52** El ácido sórbico, $\text{HC}_6\text{H}_7\text{O}_2$, es un ácido monoprótico débil cuya K_a es $1,7 \cdot 10^{-5}$. Una de sus sales, el sorbato de potasio ($\text{KC}_6\text{H}_7\text{O}_2$), se añade al queso, y a otros alimentos, para evitar la formación de moho. Calcula el pH de una disolución que contiene 27,8 g de sorbato de potasio en 0,500 L de disolución.

La concentración molar inicial de sorbato de potasio ($\text{KC}_6\text{H}_7\text{O}_2$) es:

$$\frac{27,8 \text{ (g)} \cdot \frac{1 \text{ (mol)}}{150,216 \text{ (g)}}}{0,500 \text{ (L)}} = 0,370 \text{ mol L}^{-1}$$

El $\text{KC}_6\text{H}_7\text{O}_2$ es una sal soluble que se encuentra disociada totalmente:

	$\text{KC}_6\text{H}_7\text{O}_2 \rightarrow \text{K}^+ + \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2^-$		
Concentraciones iniciales	0,370	0	0
Concentraciones finales	0	0,370	0,370

Los iones K^+ no sufren hidrólisis, ya que proceden de una base fuerte. Sin embargo, los iones $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2^-$ tienen carácter básico, ya que son la base conjugada del ácido sórbico, $\text{HC}_6\text{H}_7\text{O}_2$, que es un ácido débil.

Si llamamos x a los moles L^{-1} de $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2^-$ que se protonan, tenemos:

	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HC}_6\text{H}_7\text{O}_2 + \text{OH}^-$		
Concentración inicial ($[]_0$)	0,370	0	≈ 0
Cambio en la concentración ($\Delta []$)	$-x$	$+x$	$+x$
Concentración en el equilibrio ($[]_{\text{eq}}$)	$0,370 - x$	x	$\approx x$

Al aplicar los valores en la expresión de la constante de basicidad (K_b) del ion sorbato, obtenemos:

$$K_b = \frac{[\text{HC}_6\text{H}_7\text{O}_2][\text{OH}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2^-]}_{\text{eq}} = \frac{x^2}{0,370 - x} = \frac{K_w}{K_a(\text{HC}_6\text{H}_7\text{O}_2)} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,7 \cdot 10^{-5}} = 5,9 \cdot 10^{-10}$$

Para que el cociente que aparece en la ecuación anterior sea $5,9 \cdot 10^{-10}$, el valor de x debe ser muy pequeño. Por tanto, podemos hacer la aproximación:

$$0,370 - x \approx 0,370$$

La ecuación de arriba queda entonces

$$\frac{x^2}{0,370} = 5,9 \cdot 10^{-10} \Rightarrow x = 1,5 \cdot 10^{-5}$$

La concentración de iones hidróxido es, pues, $[\text{OH}^-] = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ y el valor del pH resulta:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = -\log \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,5 \cdot 10^{-5}} = 9,18$$

Solucionario

9.53 Una lejía comercial, cuya densidad es $1,04 \text{ g mL}^{-1}$, contiene un 4,8% en masa de hipoclorito de sodio.

a) ¿Cuál es el pH de esa lejía?

b) Calcula qué fracción de los iones ClO^- iniciales se encuentran en forma de HClO (“grado de hidrólisis”).

Dato. $K_a(\text{HClO}) = 2,9 \cdot 10^{-8}$.

a) La concentración molar inicial de hipoclorito de sodio es:

$$[\text{NaClO}]_0 = \frac{1,04 \text{ (g disol.)}}{1 \text{ (mL disol.)}} \cdot \frac{1000 \text{ (mL)}}{1 \text{ (L)}} \cdot \frac{4,8 \text{ (g NaClO)}}{100 \text{ (g disol.)}} \cdot \frac{1 \text{ (mol NaClO)}}{74,44 \text{ (g NaClO)}} = \frac{3,9 \text{ (mol NaClO)}}{1 \text{ (L disol.)}} = 0,67 \text{ mol L}^{-1}$$

El NaClO es una sal soluble que se encuentra disociada totalmente:

	$\text{NaClO} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{ClO}^-$
Concentraciones iniciales	0,67 0 0
Concentraciones finales	0 0,67 0,67

Los iones Na^+ no sufren hidrólisis, ya que proceden de una base fuerte. Sin embargo, los iones ClO^- tienen carácter básico, ya que constituyen la base conjugada del ácido hipocloroso (HClO), que es un ácido débil.

Si llamamos x a los moles L^{-1} de ClO^- que se protonan, tenemos:

	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{OH}^-$
Concentración inicial ($[]_0$)	0,67 0 ≈ 0
Cambio en la concentración ($\Delta []$)	$-x$ $+x$ $+x$
Concentración en el equilibrio ($[]_{\text{eq}}$)	$0,67 - x$ x $\approx x$

La constante de basicidad (K_b) del ion hipoclorito es:

$$K_b(\text{ClO}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{HClO})} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{2,9 \cdot 10^{-8}} = 3,5 \cdot 10^{-7}$$

Al sustituir las concentraciones de equilibrio en la expresión de la K_b del ion hipoclorito, obtenemos:

$$K_b = \left\{ \frac{[\text{HClO}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-]} \right\}_{\text{eq}} = \frac{x^2}{0,67 - x} = 3,4 \cdot 10^{-7}$$

Para que el cociente que aparece en la ecuación anterior sea $3,5 \cdot 10^{-7}$, el valor de x debe ser muy pequeño. Por tanto, podemos hacer la aproximación:

$$0,67 - x \approx 0,67$$

Luego, la ecuación de arriba queda

$$\frac{x^2}{0,67} = 3,4 \cdot 10^{-7} \Rightarrow x = 4,8 \cdot 10^{-4}$$

La concentración de iones hidróxido es, pues, $[\text{OH}^-] = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ y el valor del pH resulta:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = -\log \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{4,8 \cdot 10^{-4}} = 10,68$$

b) El grado de hidrólisis de los iones hipoclorito viene dado por:

$$\alpha = \frac{[\text{HClO}]_{\text{eq}}}{[\text{ClO}^-]_0} = \frac{4,8 \cdot 10^{-4} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}}{0,67 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}} = 7,2 \cdot 10^{-4}$$

Es decir, el porcentaje de hidrólisis es $100 \alpha = 0,072\%$.

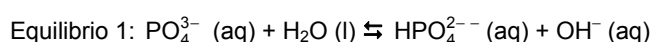
- 9.54 El fosfato de sodio, Na_3PO_4 , tiene muchos usos industriales, que van desde la fabricación del papel hasta la limpieza de los grafiti de las paredes. Se vende comercialmente como TSP, con la advertencia de que es dañino para la piel y los ojos. Calcula el pH de una disolución que contiene 8,2 g de Na_3PO_4 en un volumen de 250 mL $K_a(\text{HPO}_4^{2-}) = 4,8 \cdot 10^{-13}$.

La concentración molar inicial de fosfato de sodio es:
$$[\text{Na}_3\text{PO}_4]_0 = \frac{8,2 \text{ (g)} \cdot \frac{1 \text{ (mol)}}{163,94 \text{ (g)}}}{0,250 \text{ (L)}} = 0,20 \text{ mol L}^{-1}$$

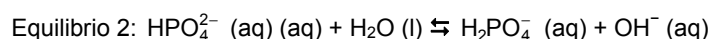
El Na_3PO_4 es una sal soluble que se encuentra disociada totalmente:

	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow 3 \text{Na}^+ + \text{PO}_4^{3-}$		
Concentraciones iniciales	0,20	0	0
Concentraciones finales	0	0,60	0,20

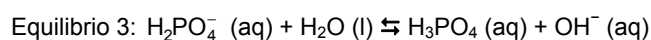
Los iones Na^+ no sufren hidrólisis, ya que proceden de una base fuerte (NaOH). Sin embargo, los iones fosfato, PO_4^{3-} , tienen carácter básico, ya que son la base conjugada del ácido ion (HPO_4^{2-}), que es un ácido débil:



El ion HPO_4^{2-} es anfótero y actúa también como base de Brønsted-Lowry según el equilibrio:



El ion H_2PO_4^- es, a su vez, anfótero y también actúa como base de Brønsted-Lowry según el equilibrio:



Como $K_a(\text{HPO}_4^{2-}) < K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) < K_a(\text{H}_3\text{PO}_4)$, y dado que cuanto mayor es la constante de acidez (K_a) de un ácido (HA) menor es la constante de basicidad (K_b) de su base conjugada (A^-), se cumple que:

$$K_b(\text{PO}_4^{3-}) > K_b(\text{HPO}_4^{2-}) > K_b(\text{H}_2\text{PO}_4^-),$$

de modo que los equilibrios 2 y 3 se producen en mucha menor extensión que el equilibrio 1. Por tanto se pueden tomar las concentraciones originadas en la hidrólisis del ion fosfato (equilibrio 1) como valores de la concentración final de equilibrio de iones OH^- y HPO_4^{2-} .

Así pues, si llamamos x a los mol L^{-1} de PO_4^{3-} que se protonan, tenemos:

	$\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^-$		
Concentración inicial ($[]_0$)	0,20	0	≈ 0
Cambio en la concentración ($\Delta[]$)	-x	+x	+x
Concentración en el equilibrio ($[]_{\text{eq}}$)	$0,20 - x$	$\approx x$	$\approx x$

Al aplicar los valores en la ecuación de K_b del ion fosfato, obtenemos:

$$K_b(\text{PO}_4^{3-}) = \left\{ \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} \right\}_{\text{eq}} = \frac{x^2}{0,20 - x} = \frac{K_w}{K_a(\text{HPO}_4^{2-})} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{4,8 \cdot 10^{-13}} = 2,1 \cdot 10^{-2}$$

Si resolvemos la ecuación de 2.º grado anterior en x , se obtiene:

$$x = 0,055 \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow [\text{OH}^-] \approx x = 0,055 \text{ mol L}^{-1}$$

La concentración de iones hidronio y el pH resultan:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = -\log \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{0,055} = 12,74$$

Solucionario

9.55 El propionato de calcio, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$, es uno de los inhibidores de hongos más utilizados para alargar la vida de los alimentos y medicamentos.

- a) Razona si una disolución acuosa de propionato de calcio es ácida, básica o neutra.
 b) Calcula el pH de una disolución que contiene 14,1 g de $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$ por litro.

Dato. $K_a(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}) = 1,3 \cdot 10^{-5}$

- a) La concentración molar inicial de propionato de calcio es:

$$\frac{14,1(\text{g}) \cdot \frac{1(\text{mol})}{186,22(\text{g})}}{1,00(\text{L})} = 0,0757 \text{ mol L}^{-1}$$

El $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$ es una sal soluble que se encuentra disociada totalmente:

	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$		
Concentraciones iniciales	0,0757	0	0
Concentraciones finales	0	0,0757	0,151

Los iones Ca^{2+} no sufren hidrólisis, ya que proceden de una base fuerte. Sin embargo, los iones $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ tienen carácter básico, ya que son la base conjugada del ácido propiónico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$), que es un ácido débil. Por tanto, la disolución acuosa de $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$ será básica.

- b) Si llamamos x a los moles L^{-1} de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ que se protonan, tenemos:

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{OH}^-$		
Concentración inicial ($[]_0$)	0,151	0	≈ 0
Cambio en la concentración ($\Delta []$)	$-x$	$+x$	$+x$
Concentración en el equilibrio ($[]_{\text{eq}}$)	$0,151 - x$	x	$\approx x$

La constante de basicidad (K_b) del ion propionato es:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH})} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,3 \cdot 10^{-5}} = 7,7 \cdot 10^{-10}$$

Al sustituir las concentraciones de equilibrio en la expresión de la K_b del ion propionato, obtenemos:

$$K_b = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-]}_{\text{eq}} = \frac{x^2}{0,151 - x} = 7,7 \cdot 10^{-10}$$

Para que el cociente que aparece en la ecuación anterior sea $7,7 \cdot 10^{-10}$, el valor de x debe ser muy pequeño. Por tanto, podemos hacer la aproximación:

$$0,151 - x \approx 0,151$$

La ecuación de arriba queda entonces

$$\frac{x^2}{0,151} = 7,7 \cdot 10^{-10} \Rightarrow x = 1,1 \cdot 10^{-5}$$

La concentración de iones hidróxido es, pues, $[\text{OH}^-] = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ y el valor del pH resulta:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = -\log \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,1 \cdot 10^{-5}} = 9,04$$

9.56 Las aminas son bases débiles y reaccionan con el HCl formando sales ácidas (denominadas hidroclocloruros), que son más solubles en agua que la correspondiente amina. El componente activo de muchos medicamentos sin receta es un hidroclocloruro de amina. Calcula para una disolución $0,205 \text{ mol L}^{-1}$ de hidroclocloruro de papaverina (PapH^+Cl^-), una sal utilizada como relajante muscular,

- a) el valor del pH.
b) el porcentaje de hidrólisis.

Dato. La K_b de la papaverina (Pap) vale $8,3 \cdot 10^{-9}$.

- a) El hidroclocloruro de papaverina (PapH^+Cl^-) es una sal soluble que se disocia en agua totalmente:

	$\text{PapHCl} \rightarrow \text{PapH}^+ + \text{Cl}^-$	
Concentraciones iniciales	0,205	0
Concentraciones finales	0	0,205

El ion Cl^- no sufre hidrólisis, pues es la base conjugada de un ácido fuerte. Por el contrario, el ion PapH^+ experimenta hidrólisis ácida, ya que es el ácido conjugado de la papaverina, una base débil.

Si llamamos x a los moles·L⁻¹ de PapH^+ que se hidrolizan, tenemos:

	$\text{PapH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pap} + \text{H}_3\text{O}^+$	
Concentración inicial ($[]_0$)	0,205	0
Cambio en la concentración ($\Delta []$)	- x	+ x
Concentración en el equilibrio ($[]_{\text{eq}}$)	0,205 - x	x

La constante de acidez (K_a) del PapH^+ podemos calcularla a partir de la constante de basicidad (K_b) de la papaverina:

$$K_a(\text{PapH}^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{Pap})} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{8,3 \cdot 10^{-9}} = 1,2 \cdot 10^{-6}$$

Si sustituimos los valores de las concentraciones de equilibrio en la expresión de la K_a y despejamos el valor de x , obtenemos:

$$K_a = \frac{[\text{Pap}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{PapH}^+]_{\text{eq}}} = \frac{x \cdot x}{0,205 - x} = 1,2 \cdot 10^{-6} \Rightarrow x^2 = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Por tanto, el pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (5,0 \cdot 10^{-4}) = 3,30$$

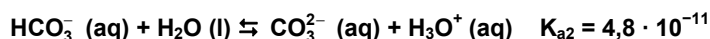
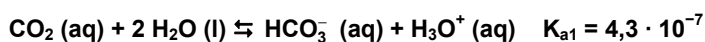
Obsérvese que resulta un pH ácido, como corresponde a la disolución de una sal de ácido fuerte y base débil.

- b) El porcentaje de hidrólisis viene dado por:

$$\% \text{ hidrólisis} = 100 \alpha = 100 \frac{[\text{Pap}]_{\text{eq}}}{[\text{PapH}^+]_0} = \frac{100 \cdot 5,0 \cdot 10^{-4} (\text{mol L}^{-1})}{0,205 (\text{mol L}^{-1})} = 0,24\%$$

Solucionario

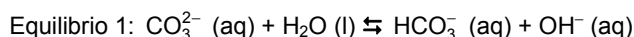
- 9.57 La sosa, Na_2CO_3 , es una de las bases más antiguas conocidas. Los egipcios ya la utilizaban en el proceso de momificación. Calcula el pH y las concentraciones de todas las especies en una disolución $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2CO_3 .



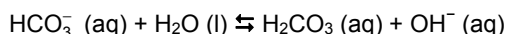
El Na_2CO_3 es una sal soluble que se encuentra disociada totalmente:

	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$		
Concentraciones iniciales (mol L^{-1})	0,100	0	0
Concentraciones finales (mol L^{-1})	0	0,200	0,100

Los iones Na^+ no sufren hidrólisis, ya que proceden de una base fuerte. Sin embargo, los iones CO_3^{2-} tienen carácter básico, ya que son la base conjugada del ácido hipocloroso (HCO_3^-), que es un ácido débil:



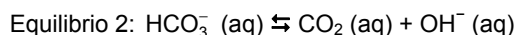
El ion HCO_3^- es anfótero y actúa también como base de Brønsted-Lowry según el equilibrio:



El ácido carbónico formado es inestable y se descompone en CO_2 y agua:



La reacción neta del ion HCO_3^- como base de Brønsted-Lowry en agua, pues, resulta:



La constante de equilibrio de esta reacción es:

$$K_b(\text{HCO}_3^-) = \left\{ \frac{[\text{CO}_2][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} \right\}_{\text{eq}} = \frac{[\text{CO}_2][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{4,3 \cdot 10^{-7}} = 2,3 \cdot 10^{-8}$$

Dado el valor tan pequeño de $K_b(\text{HCO}_3^-)$, el equilibrio anterior está muy desplazado hacia la izquierda. Por tanto, podemos desprestigiar los iones OH^- procedentes de la protonación del HCO_3^- (equilibrio 2) frente a los producidos en la protonación del ion carbonato (equilibrio 1). Por la misma razón, dado el valor tan pequeño de $K_b(\text{HCO}_3^-)$, podemos desprestigiar los iones HCO_3^- que desaparecen en el equilibrio 2 frente a los que se forman en el equilibrio 1. De este modo, si llamamos x a los moles L^{-1} de CO_3^{2-} que se protonan, tenemos:

	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$		
Concentración inicial ($[\]_0$)	0,100	0	≈ 0
Cambio en la concentración ($\Delta[\]$)	$-x$	$+x$	$+x$
Concentración en el equilibrio ($[\]_{\text{eq}}$)	$0,100 - x$	$\approx x$	$\approx x$

Al aplicar los valores en la expresión de la constante de basicidad (K_b) del ion carbonato, obtenemos:

$$K_b(\text{CO}_3^{2-}) = \left\{ \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \right\}_{\text{eq}} = \frac{x^2}{0,100 - x} = \frac{K_w}{K_{a2}(\text{HCO}_3^-)} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{4,8 \cdot 10^{-11}} = 2,1 \cdot 10^{-4}$$

Si resolvemos la ecuación de 2.º grado anterior en x , obtenemos: $x = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$,

$$[\text{OH}^-] \approx [\text{HCO}_3^-] \approx x = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

La concentración de iones hidronio y el pH resultan:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-3}} = 2,2 \cdot 10^{-12} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = -\log(2,2 \cdot 10^{-12}) = 11,65$$

La concentración de iones carbonato es: $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,100 - x \approx 0,096 \text{ mol L}^{-1}$

Finalmente, la concentración de CO_2 se obtiene a partir de la expresión de la K_b (HCO_3^-):

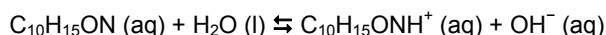
$$K_b = \left\{ \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} \right\}_{\text{eq}} \Rightarrow [\text{CO}_2(\text{aq})] = \frac{K_b [\text{HCO}_3^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{(2,3 \cdot 10^{-8})(4,5 \cdot 10^{-3})}{4,5 \cdot 10^{-3}} = 2,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

PROBLEMAS DE SÍNTESIS

9.58 La efedrina ($C_{10}H_{15}ON$) es una base utilizada en espráis como descongestionante nasal.

- a) Escribe una ecuación para la reacción de equilibrio con el agua.
 b) La K_b para la efedrina es $1,4 \cdot 10^{-4}$. Calcula el valor de K_a de su ácido conjugado.
 c) Una disolución acuosa de hidrocloreuro de efedrina ($C_{10}H_{15}ONH^+Cl^-$), ¿será ácida, básica o neutra?

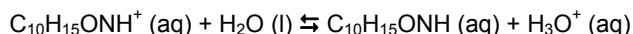
a) Dado que es una base débil, la efedrina acepta un protón de la molécula de agua según el siguiente equilibrio:



b) La constante de acidez del ácido conjugado de la efedrina (el ion $C_{10}H_{15}ONH^+$) se puede calcular a partir de la constante de basicidad (K_b) de la efedrina:

$$K_a(C_{10}H_{15}ONH^+) = \frac{K_w}{K_b(C_{10}H_{15}ONH)} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,4 \cdot 10^{-4}} = 7,1 \cdot 10^{-11}$$

c) El hidrocloreuro de efedrina ($C_{10}H_{15}ONH^+Cl^-$) se disocia en agua dando iones $C_{10}H_{15}ONH^+$ (aq) e iones Cl^- (aq). El ion cloruro no sufre hidrólisis, ya que es la base conjugada de un ácido fuerte, de manera que su K_b es extremadamente pequeña. Por el contrario, el ion $C_{10}H_{15}ONH^+$ experimenta hidrólisis ácida, al ser el ácido conjugado de la efedrina (una base débil). La ecuación de la reacción de hidrólisis es:



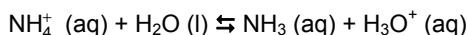
Por tanto, una disolución de hidrocloreuro de efedrina será ligeramente ácida. Dado el valor tan pequeño de la K_a del ion $C_{10}H_{15}ONH^+$, el equilibrio anterior está muy desplazado hacia la izquierda, de modo que el grado de hidrólisis es pequeño.

9.59 Tanto el cloruro de potasio, KCl, como el cloruro de amonio, NH_4Cl , son sólidos blancos. Sugiere un reactivo que permita diferenciar estas dos sales.

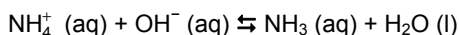
Como reactivo puede utilizarse, simplemente, agua. Basta con disolver la sal dada en agua y medir el valor del pH de la disolución formada. Si disolvemos KCl en agua, la disolución resultante es neutra, mientras que la disolución acuosa de NH_4Cl es ácida.

En efecto, ni los iones K^+ ni los Cl^- producidos en la disociación del KCl reaccionan con el agua. Los iones K^+ no tienen carácter ácido, ya que proceden de una base fuerte (KOH), mientras que los iones Cl^- no poseen carácter básico por ser la base conjugada de un ácido fuerte (HCl). En consecuencia, una disolución acuosa de KCl es neutra.

Por otra parte, de los iones formados en la ionización del cloruro de amonio, el anión Cl^- no sufre hidrólisis, por las razones señaladas, mientras que el catión NH_4^+ es el ácido conjugado de una base débil (amoníaco). En consecuencia, la reacción de los iones amonio con el agua produce iones hidronio, por lo que la disolución de nitrato de amonio es ácida:



Otro posible reactivo es una base suficientemente fuerte, como el NaOH. La reacción ácido-base en la cual el ion OH^- (producido en la disociación de la base) capta un protón del ion NH_4^+ (aq), lo que produce amoníaco, está muy desplazada hacia la derecha:



El amoníaco formado, se desprende en forma de gas y es fácilmente identificable por su inconfundible e irritante olor.

Solucionario

9.60 El pH de una disolución $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de HCl es 2, y el de una disolución $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, 4. Razona por qué, entonces, el pH de una disolución $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de HCl no es 8, y calcula su valor.

Un ácido fuerte, como es el HCl, se disocia totalmente en agua produciendo iones Cl^- (aq) e iones H_3O^+ (aq).

Generalmente, los iones hidronio procedentes de la autoionización del agua pueden despreciarse frente a los que proceden de la disociación del ácido fuerte. Si designamos C_0 a la concentración inicial de HCl, tenemos:

	HCl + H ₂ O	→	Cl ⁻ + H ₃ O ⁺
Concentraciones iniciales	C_0		0
Concentraciones finales	0		$\approx C_0$

Por tanto, el pH es:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (C_0),$$

si, por ejemplo, $C_0 = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = -\log (10^{-2}) = 2$, y si $C_0 = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = -\log (10^{-4}) = 4$.

Sin embargo, cuando C_0 es muy pequeña, la concentración de iones hidronio procedentes de la autoionización del agua puede ser comparable, con la concentración de iones hidronio procedentes de la disociación del HCl, o incluso mayor. Si designamos x a los moles L^{-1} de iones H_3O^+ procedentes del agua, tenemos:

	2 H ₂ O	→	H ₃ O ⁺ + OH ⁻
Cambio en la concentración	-2x		+x
Concentraciones finales			x

	HCl + H ₂ O	→	Cl ⁻ + H ₃ O ⁺
Concentraciones iniciales	C_0		0
Concentraciones finales	0		$C_0 + x$

Al sustituir valores en la expresión del producto iónico del agua (K_w) y despejar x , resulta:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = (C_0 + x) (x) = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

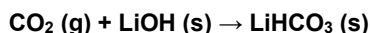
Para $C_0 = 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, la expresión anterior queda: $10^{-8} x + x^2 = 1,0 \cdot 10^{-14}$. Al resolver esta ecuación de segundo grado en x , obtenemos:

$$x = 9,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

El valor del pH es:

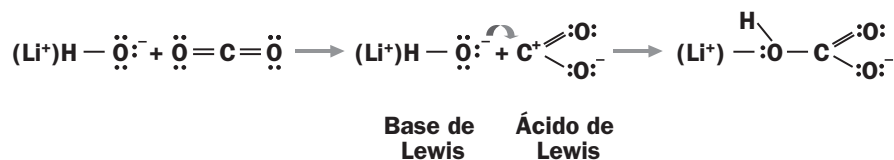
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (C_0 + x) = -\log (1,0 \cdot 10^{-8} + 9,5 \cdot 10^{-8}) = 6,98$$

- 9.61 El CO₂ se elimina de los espacios cerrados de las naves espaciales haciendo que reaccione con hidróxido de litio, una sustancia muy ligera:



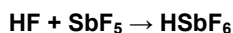
Demuestra que se trata de una reacción ácido-base de Lewis.

El átomo de oxígeno del ion OH⁻, presente en el hidróxido de litio, puede aportar un par de electrones para formar un enlace covalente dativo. Por tanto, puede actuar como una base de Lewis. Por su parte, el átomo de carbono de CO₂ puede actuar como ácido de Lewis y acepta un par de electrones para formar un enlace dativo:



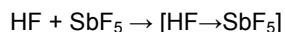
Una reacción en la que se forma un enlace covalente coordinado es una reacción ácido-base de Lewis. La especie que aporta el par de electrones de dicho enlace es la base de Lewis, mientras que la especie que acepta el par de electrones es el ácido. Por tanto, la reacción anterior es una reacción ácido-base de Lewis.

- 9.62 El ácido hexafluoroantimónico, HSbF₆, denominado “super-ácido”, es el ácido más fuerte conocido. Se obtiene como producto de la siguiente reacción ácido-base de Lewis:

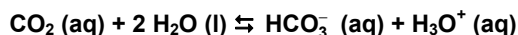


Identifica el ácido y la base de Lewis.

En la reacción entre el fluoruro de hidrógeno (HF) y el pentafluoruro de antimonio (SbF₅), el primero es la base de Lewis, y el segundo, el ácido, ya que el átomo de flúor del HF cede un par de electrones al átomo de antimonio del SbF₅ para formar un enlace covalente coordinado:



- 9.63 El ácido carbónico no es tan débil como la mayoría piensa. El valor de su primera constante de ionización, K_{a1} = 4,4 · 10⁻⁷, corresponde, en realidad, al equilibrio:



Sabiendo que, en el agua a 25 °C, solo hay una molécula de H₂CO₃ (aq) por cada 480 moléculas de CO₂ (aq), calcula:

- La constante de equilibrio de la reacción de la reacción: CO₂ (aq) + H₂O (l) ⇌ H₂CO₃ (aq).
- La verdadera constante de acidez, K_{a1}, del H₂CO₃: H₂CO₃ (aq) + H₂O (l) ⇌ HCO₃⁻ (aq) + H₃O⁺ (aq).
- La constante de equilibrio de la reacción: CO₂ (aq) + H₂O (l) ⇌ H₂CO₃ (aq) viene dada por la expresión:

$$K^* = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}}}$$

Dado que el volumen en el que se encuentran las especies disueltas es el mismo, el cociente de sus concentraciones es igual al cociente de los moles y, por tanto, al cociente de los números de moléculas. Si sustituimos los datos dados, el valor de la constante de equilibrio de la reacción anterior, a 25 °C, resulta:

$$K^* = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}}} = \frac{1}{480} = 2,1 \cdot 10^{-3}$$

b) La verdadera constante de acidez del ácido carbónico (K'_{a1}) corresponde a la expresión:

$$K'_{a1} = \left\{ \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \right\}_{\text{eq}}$$

mientras que el valor $K_{a1} = 4,4 \cdot 10^{-7}$, corresponde a:

$$K_{a1} = \left\{ \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} \right\}_{\text{eq}}$$

El valor de K'_{a1} puede relacionarse con K_{a1} y K^* :

$$K'_{a1} = \left\{ \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \right\}_{\text{eq}} = \left\{ \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_2(\text{aq})]}{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{CO}_2(\text{aq})]} \right\}_{\text{eq}} = \left\{ \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} \right\}_{\text{eq}} \left\{ \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \right\}_{\text{eq}} = \frac{K_{a1}}{K^*}$$

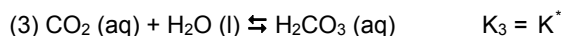
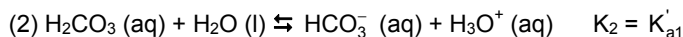
Al sustituir valores, se obtiene:

$$K'_{a1} = \frac{K_{a1}}{K^*} = \frac{4,4 \cdot 10^{-7}}{2,1 \cdot 10^{-3}} = 2,1 \cdot 10^{-4}$$

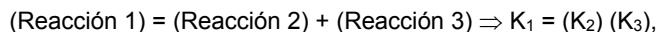
La relación entre las diferentes constantes de equilibrio también se podría haber obtenido a partir de la ley de los equilibrios múltiples. La reacción:



es la suma de las reacciones:



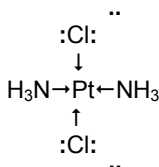
Según la ley de los equilibrios múltiples,



es decir,

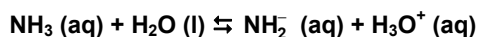
$$K_{a1} = (K'_{a1})(K^*) \Rightarrow K'_{a1} = \frac{K_{a1}}{K^*}$$

9.64 El cisplatino, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, es un fármaco utilizado en quimioterapia. Se puede considerar como un complejo del ion Pt^{2+} , un ácido de Lewis, con las bases de Lewis NH_3 y Cl^- . Escribe la estructura de Lewis del cisplatino.



9.65 Una disolución 0,1 mol L⁻¹ de amiduro de potasio, KNH₂, tiene un pH de 13.

- Escribe la ecuación química correspondiente a la reacción del ion amiduro, NH₂⁻, con el agua y señala, de las especies que intervienen, cuáles son ácidos y cuáles bases de Brønsted-Lowry.
- Compara la fortaleza de estos ácidos y bases.
- Algunos estudiantes escriben la ecuación de la disociación del amoníaco en agua de la forma siguiente:



¿Por qué no es correcta?

- El amiduro de potasio es una sal soluble que se encuentra disociada totalmente:

	KNH ₂ → K ⁺ + NH ₂ ⁻		
Concentraciones iniciales	0,1	0	0
Concentraciones finales	0	0,1	0,1

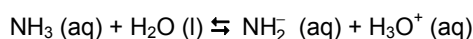
A partir del pH podemos calcular la concentración de iones hidróxido:

$$\text{pH} = 13 \Rightarrow \text{pOH} = 14 - \text{pH} = 1 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$$

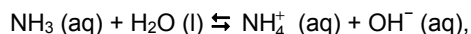
Como [OH⁻] = [NH₂⁻]₀, se concluye que el ion amiduro es una base fuerte que se encuentra totalmente disociada en agua:

	NH ₂ ⁻	+	H ₂ O	→	NH ₃	+	OH ⁻
	base ₁		ácido ₂		ácido ₁		base ₂
Concentraciones iniciales	0,1				0		0
Concentraciones finales	0				0,1		0,1

- El hecho de que la reacción entre el ion amiduro y el agua se encuentre totalmente desplazada hacia la derecha indica que el ion amiduro es una base más fuerte que el ion OH⁻, y, consecuentemente, que el NH₃ es un ácido más débil que el H₂O. (Un equilibrio ácido-base está desplazado en el sentido en que el ácido más fuerte (con mayor K_a) sea el que ceda el protón o, alternativamente, en el sentido en que sea la base más fuerte la que capte un protón.)
- El NH₃ es el ácido conjugado del ion amiduro. Sin embargo, dado que este es una base extremadamente fuerte, el amoníaco, como ácido, es extremadamente débil. Al ser un ácido más débil que el agua, el equilibrio:



está totalmente desplazado hacia la izquierda, de modo que se produce en una extensión inapreciable. No obstante, como base (a la que corresponde como ácido conjugado el ion NH₄⁺), el amoníaco es más fuerte que el agua, de manera que el equilibrio:



aunque desplazado hacia la izquierda (pues el NH₃ es una base débil, K_b = 1,5 · 10⁻⁵), se produce en una extensión medible.

Como el ion amiduro es una base más fuerte incluso que el ion OH⁻, K_b(NH₂⁻) > K_b(OH⁻), de modo que:

$$K_b(\text{NH}_2^-) > 1 \Rightarrow K_a(\text{NH}_3) = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_2^-)} \ll K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

Es decir, la constante de acidez del amoníaco, K_a(NH₃), es extremadamente pequeña, por lo que solo cederá un protón a bases de una fuerza extrema, todavía más fuertes que el ion amiduro, pero nunca al agua.

10 Aplicaciones de los equilibrios ácido-base

- ¿En cuál de las siguientes valoraciones la fenolftaleína es un indicador adecuado?
 - En las valoraciones de ácido fuerte con base fuerte.
 - En las valoraciones de base fuerte con ácido fuerte.
 - En las valoraciones de ácido débil con base fuerte.
 - En las valoraciones de base fuerte con ácido débil.
 - En las valoraciones de ácido fuerte con base débil.
 - En las valoraciones de base débil con ácido fuerte.

- Tenemos un volumen V_1 desconocido de un ácido. Al valorarlo con una base de concentración conocida se gasta un volumen V_2 de esta. ¿Cuánto volumen de base necesitaremos para valorar la misma cantidad de dicho ácido si estuviese el doble de concentrada? Demuestra tu respuesta.
 - La misma, V_2 .
 - El doble, $2 V_2$.
 - La mitad, $V_2/2$.

- Disolvemos 5 g de una piedra caliza en 200 mL de ácido clorhídrico 0,4 N. Esta disolución se valora con otra de NaOH 0,1 N, gastándose en el proceso 100 mL. ¿Cuál es la riqueza en carbonato de sodio de la caliza?

- Una cantidad de 250 mL de ácido nítrico concentrado del 32% y densidad $1,19 \text{ g ml}^{-1}$ se coloca en un matraz aforado de 1 L y se añade agua destilada hasta enrasar. ¿Cuántos mililitros de la disolución de ácido nítrico serán necesarios para neutralizar 50 mL de una disolución de NaOH cuyo pH es 13,93?

Datos. Densidad del vinagre = 1 g cm^{-3} . Masas atómicas: O = 16 u, C = 12 u, H = 1 u.

6. Calcula el pH de una disolución 10^{-7} mol L⁻¹ de ácido clorhídrico.
7. El pH de 1 L de disolución de sosa cáustica es 13.
- Calcula los gramos de alcalí utilizados en prepararla.
 - ¿Qué volumen de agua hay que añadir a 1 L de la disolución anterior para que su pH sea 12?
8. Determina el pH de las siguientes disoluciones reguladoras.
- 0,5 mol L⁻¹ de ácido acético y 0,5 mol L⁻¹ de acetato de potasio.
 - 0,25 mol L⁻¹ de ácido acético y 0,5 mol L⁻¹ de acetato de potasio.
 - 0,5 mol L⁻¹ de amoníaco y 0,25 mol L⁻¹ de cloruro de amonio.

Solucionario

1. La fenolftaleína es válida en todas las valoraciones excepto en e) y f).

En a) y b) tenemos ácidos y bases fuertes. El punto de equivalencia se produce en $\text{pH} = 7$, pero un pequeño exceso de uno de los dos reactivos produce un salto de pH en los alrededores de hasta 7 unidades de pH , por lo que la fenolftaleína cambiará de color, es decir, es válida.

En c) y d) tenemos un ácido débil en el medio cuya base conjugada, cuando se forme en la neutralización, sufrirá hidrólisis ($\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AH} + \text{OH}^-$) y el pH del punto de equivalencia se encontrará en la zona básica $\text{pH} > 7$. Como el viraje de la fenolftaleína se produce en la zona 8-10, se puede usar en estas valoraciones.

En e) y f) tenemos una base débil en el medio cuyo ácido conjugado, cuando se forme en la neutralización, sufrirá hidrólisis ($\text{BH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B}^- + \text{H}_3\text{O}^+$) y el pH del punto de equivalencia se encontrará en la zona ácida $\text{pH} < 7$. Como el viraje de la fenolftaleína se produce en la zona 8-10, su uso no es válido en estas valoraciones.

2. El volumen de base necesario en cada caso será c), es decir, la mitad. En el punto de equivalencia, equivalentes de ácido = equivalentes de base gastada ($V_1 N_a = V_2 N_b$). En la nueva situación el nuevo volumen será V'_2 y la nueva normalidad N'_b . Como: $N'_b = 2 N_b$, al sustituir resulta:

$$V_1 N_a = V_2 N_b$$

$$V_1 N_a = V'_2 N'_b \Rightarrow V_1 N_a = V'_2 \cdot 2 N_b \Rightarrow V_2 N_b = V'_2 \cdot 2 N_b \Rightarrow V'_2 = \frac{V_2}{2}$$

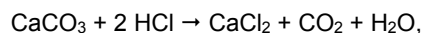
3. Calculamos los moles de ácido clorhídrico (HCl) empleados en disolver la piedra:

$$\text{Moles de HCl} = \text{Equivalentes de HCl} = 0,4 \text{ (N)} \cdot 0,2 \text{ (L)} = 0,08 \text{ eq} = 0,08 \text{ mol}$$

Calculamos los moles de NaOH utilizados en la neutralización:

$$\text{Moles de NaOH} = \text{Equivalentes de NaOH} = 0,1 \text{ (N)} \cdot 0,1 \text{ (L)} = 0,01 \text{ eq} = 0,01 \text{ mol}$$

Como la neutralización entre NaOH y HCl se produce mol a mol, en la disolución de la caliza tendremos 0,01 mol de HCl que no han reaccionado con el carbonato disuelto (quedan en exceso). Por tanto, con el carbonato reaccionaron 0,07 mol de ácido. La reacción entre ellos es:



$$0,07 \text{ (mol HCl)} \cdot \frac{1 \text{ (mol CaCO}_3\text{)}}{2 \text{ (mol HCl)}} \cdot \frac{100 \text{ (g CaCO}_3\text{)}}{1 \text{ (mol CaCO}_3\text{)}} = 3,5 \text{ g CaCO}_3 \Rightarrow \text{Riqueza} = \frac{3,5 \text{ (g)}}{5 \text{ (g)}} \cdot 100 = 70\%$$

4. Calculamos los moles iniciales de ácido y con ellos la molaridad de la nueva disolución de este:

$$250 \text{ (mL)} \cdot \frac{1,19 \text{ (g disolución)}}{1 \text{ (mL disolución)}} \cdot \frac{32 \text{ (g HNO}_3\text{)}}{100 \text{ (g disolución)}} \cdot \frac{1 \text{ (mol HNO}_3\text{)}}{63 \text{ (g HNO}_3\text{)}} = 1,51 \text{ mol en 1 L de HNO}_3$$

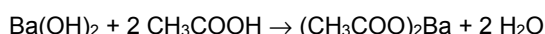
Su concentración es $1,51 \text{ mol L}^{-1}$. A continuación, calculamos la cantidad de OH^- que debemos neutralizar; si su $\text{pH} = 13,93$, entonces $\text{pOH} = 0,07$ y $[\text{OH}^-] = 0,85 \text{ mol L}^{-1}$. En 50 mL tendremos:

$$n = c V = 4,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol de NaOH}$$

Como la reacción de neutralización es mol a mol, ($\text{HNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) necesitaremos $4,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de HNO_3 que tomamos de la disolución:

$$V = \frac{n}{c} = \frac{4,25 \cdot 10^{-2} \text{ (mol)}}{1,51 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}} = 2,81 \cdot 10^{-2} \text{ L (28,1 mL)}$$

5. Los moles de Ba(OH)_2 gastados son: $n_{\text{Ba(OH)}_2} = V c = 0,01 \cdot 0,15 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol de Ba(OH)}_2$. En la reacción de neutralización reacciona 1 mol de base con 2 mol de ácido, según la ecuación:

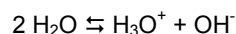


De modo que $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de Ba(OH)_2 reaccionan con $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de ácido acético, que son los que estaban en esos 20 mL de disolución. Como teníamos 200 mL de la misma, existían $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ en total, cantidad que provenía de los 25 mL iniciales de ácido. La masa de ácido será $m = n c = 3 \cdot 10^{-2} \text{ (mol)} \cdot 60 \text{ (g mol}^{-1}\text{)} = 1,8 \text{ g}$ de ácido. Como conocemos la densidad de la disolución, podemos determinar la masa de esos 25 mL:

$$m = 1 \text{ (g mL}^{-1}\text{)} \cdot 25 \text{ (mL)} = 25 \text{ g de disolución. En consecuencia, el acidez es } \frac{1,8 \text{ (g)}}{25 \text{ (g)}} \cdot 100 = 7,2\%$$

6. El ácido clorhídrico en disolución acuosa se disocia en su totalidad y produce una concentración de cationes hidronio de $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. El pH sería 7, lo que resulta contradictorio al tratarse de la disolución de un ácido.

En los casos donde los H^+ que provienen de un ácido tienen una concentración tan baja, hay que tener en cuenta los H^+ que origina la disociación del agua.



Si llamamos x a esta concentración y tenemos en cuenta que, en las disoluciones acuosas, se tiene que cumplir el producto iónico del agua, resulta:

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$(10^{-7} + x)(x) = 10^{-14}$$

Al resolver la ecuación, obtenemos:

$$x^2 + 10^{-7}x - 10^{-14} = 0; x = 0,618 \cdot 10^{-7}$$

Por tanto, el pH de la disolución es:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} + 0,618 \cdot 10^{-7} = 1,618 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1,618 \cdot 10^{-7}) = 6,79$$

7. En la disolución de sosa:

- a) Como el pH de la disolución es 13, el pOH será: $\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 13 = 1$; y la concentración de iones hidronio será: $[\text{OH}^-] = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. La sosa cáustica (hidróxido de sodio) en disolución se encuentra totalmente disociada en sus iones. Su concentración, por tanto, ha de ser igual a la de los iones OH^- producidos en su disociación:

$$[\text{NaOH}] = [\text{OH}^-] = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$$

Los gramos de NaOH necesarios para preparar 1 L de esta disolución serán:

$$m = 1(\text{L}) \cdot \frac{10^{-1}(\text{mol NaOH})}{1(\text{L})} \cdot \frac{40(\text{g NaOH})}{1(\text{mol NaOH})} = 4 \text{ g}$$

- b) Cuando el pH sea igual a 12, la concentración de aniones OH^- , y, por tanto, la de NaOH, será $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Si llamamos V al volumen en litros de agua que es necesario añadir a 1 L de la disolución anterior, tenemos:

$$c = \frac{1(\text{L disolución}) \cdot \frac{0,1(\text{mol NaOH})}{1(\text{L disolución})}}{(1+V)(\text{L disolución})} = 10^{-2} (\text{mol L}^{-1}) \Rightarrow V = 9 \text{ litros de agua}$$

8. Los pH serán los siguientes:

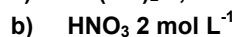
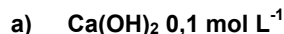
$$\text{b) } \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]} \Rightarrow \text{pH} = -\log(1,8 \cdot 10^{-5}) + \log \frac{0,5}{0,5} = 4,745$$

$$\text{c) } \text{pH} = -\log(1,8 \cdot 10^{-5}) + \log \frac{0,5}{0,25} = 5,046$$

$$\text{d) } \text{pH} = 14 - \text{pK}_b + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{sal}]} = 14 - \log(1,8 \cdot 10^{-5}) + \log \frac{0,5}{0,25} = 9,556$$

EJERCICIOS PROPUESTOS

10.1 Halla la normalidad de las disoluciones siguientes:



a) Para el Ca(OH)_2 , $v = 2$, de modo que 1 mol = 2 equivalentes, lo que nos permite escribir el factor de conversión:

$$\frac{2 \text{ equivalentes Ca(OH)}_2}{1 \text{ mol Ca(OH)}_2}$$

La concentración molar dada indica que hay 0,1 moles de Ca(OH)_2 por litro de disolución. Por tanto,

$$\frac{0,1 \text{ mol Ca(OH)}_2}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{2 \text{ equivalentes Ca(OH)}_2}{1 \text{ mol Ca(OH)}_2} = 0,2 \frac{\text{equivalentes Ca(OH)}_2}{\text{L disolución}}$$

Dado que la normalidad corresponde a los equivalentes de soluto por litro de disolución, su valor es:

$$N = 0,2 \text{ equivalentes L}^{-1}$$

De manera alternativa, se puede calcular la normalidad a partir de la expresión $N = c \cdot v$. Para el Ca(OH)_2 , $v = 2$ equivalentes mol⁻¹, de modo que:

$$N = 0,1 \text{ (mol L}^{-1}\text{)} \cdot 2 \text{ (equivalentes mol}^{-1}\text{)} = 0,2 \text{ equivalentes L}^{-1}$$

b) Para el HNO_3 , $v = 1$ equivalentes mol⁻¹. Por tanto,

$$N = 2 \text{ (mol L}^{-1}\text{)} \cdot 1 \text{ (equivalentes mol}^{-1}\text{)} = 2 \text{ equivalentes L}^{-1}$$

10.2 Calcula la masa de 1 equivalente gramo de hidróxido de magnesio, Mg(OH)_2 .

Para el Mg(OH)_2 , $v = 2$, de modo que 1 mol = 2 equivalentes. De la definición de equivalente gramo, resulta:

$$1 \text{ equivalente Mg(OH)}_2 = \frac{1 \text{ mol Mg(OH)}_2}{2} = \frac{58,326 \text{ g}}{2} = 29,163 \text{ g}$$

10.3 Para valorar 20,0 mL de NaOH se ha gastado 16,4 mL de una disolución 0,010 N de H_2SO_4 . Calcula la normalidad de la disolución de NaOH.

En el punto de equivalencia de una neutralización, se verifica:

$$N_a V_a = N_b V_b$$

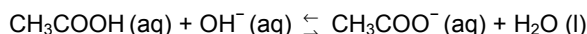
Si despejamos N_b y sustituimos los valores dados, tenemos:

$$N_b = \frac{N_a V_a}{V_b} = \frac{0,010 \text{ (N)} \cdot 16,4 \text{ (mL)}}{20,0 \text{ (mL)}} = 0,0082 \text{ N}$$

10.4 Calcula la constante de equilibrio de la reacción de neutralización del ácido acético con NaOH.

Dato. K_a del $\text{CH}_3\text{COOH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$

La ecuación de la reacción de neutralización del ácido acético con NaOH es:



Esta reacción es inversa a la de la hidrólisis del ion CH_3COO^- , que es la base conjugada del ácido acético. Por tanto,

$$K_c = \frac{1}{K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = \frac{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})}{K_w} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{1,0 \cdot 10^{-14}} = 1,8 \cdot 10^9$$

- 10.5 Elige un indicador adecuado para una valoración de un ácido débil con una base fuerte en cuyo punto de equivalencia el pH es 9,2.**

Un indicador es adecuado si el cambio de color ocurre en torno al punto de equivalencia, es decir, si se verifica la siguiente condición:

$$pK_{in} \approx \text{pH (punto de equivalencia)} \pm 1 = 9,2 \pm 1$$

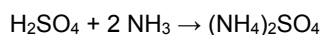
El pK_{in} debe estar, aproximadamente, entre 8,2 y 10,2. Por tanto, un indicador adecuado es la fenoftaleína, cuyo $pK_{in} = 9,4$.

- 10.6 Razona si el azul de timol, que tiene un pK_{in} de 8,9, será o no un indicador adecuado para valorar amoníaco con ácido clorhídrico.**

En el punto de equivalencia de la valoración de amoníaco (NH_3) con ácido clorhídrico (HCl) se tiene una disolución acuosa de cloruro de amonio, cuyo pH será ácido, ya que es una sal procedente de una base débil y un ácido fuerte. Por tanto, el pH en el punto de equivalencia será menor que 7, por lo que el azul de timol, cuyo $pK_{in} = 8,9$, no es un indicador adecuado para valorar NH_3 con HCl , ya que no se cumple el requisito:

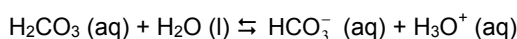
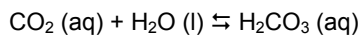
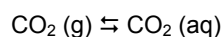
$$pK_{in} \approx \text{pH (punto de equivalencia)} \pm 1$$

- 10.7 Dentro de la atmósfera contaminada, el ácido sulfúrico reacciona con las trazas de amoníaco presentes. Escribe la ecuación de la reacción ácido-base correspondiente.**



- 10.8 Explica por qué la lluvia cuyo pH es 5,6 no se cataloga como lluvia ácida. ¿Qué puede ocasionar que el pH disminuya más todavía?**

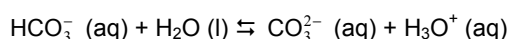
Incluso en ausencia completa de contaminación, el agua de lluvia es ligeramente ácida, con un pH próximo a 5,6, debido a la presencia de ácido carbónico, un ácido débil formado por disolución del CO_2 atmosférico:



Una disminución del pH puede ocasionar daños en materiales de construcción, como piedra caliza o mármol, así como acabar con la vida de los peces que habitan los lagos.

- 10.9 Una disolución reguladora $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ tiene un pH de 9,40. ¿Cuál es la relación $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_3^{2-}]$? $K_a (\text{HCO}_3^-) = 4,7 \cdot 10^{-11}$**

La constante de acidez del ion HCO_3^- , correspondiente al equilibrio:



viene dada por la expresión:

$$K_a = \left\{ \frac{[\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \right\}_{\text{eq}}$$

Si en la ecuación anterior despejamos y sustituimos los valores, se obtiene:

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}}{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} = \frac{10^{-\text{pH}}}{K_a} = \frac{10^{-9,40}}{4,7 \cdot 10^{-11}} = 8,5$$

10.10 ¿Cuántos moles de NaHCO₃ deben añadirse a 1 litro de una disolución 0,225 mol L⁻¹ de Na₂CO₃ para obtener el pH = 9,40?

El pH de una disolución reguladora formada por un ácido débil (HA) y su base conjugada (A⁻) viene dada por la ecuación aproximada:

$$\text{pH} \approx \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{in}}}{[\text{HA}]_{\text{in}}}$$

donde $\text{pK}_a = -\log K_a$ (HA)

El NaHCO₃ y el Na₂CO₃ son sales que se disocian totalmente dando iones Na⁺ y HCO₃⁻, la primera, e iones Na⁺ y CO₃²⁻, la segunda. Se trata, pues, de una disolución reguladora en la que el ácido (HA) es el ion HCO₃⁻; y su base conjugada (A⁻), el ion CO₃²⁻. Por tanto, la ecuación anterior para el sistema HCO₃⁻ / CO₃²⁻ se escribe:

$$\text{pH} \approx \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_o}{[\text{HCO}_3^-]_o}$$

o, lo que es lo mismo,

$$\text{pH} \approx \text{pK}_a - \log \frac{[\text{HCO}_3^-]_o}{[\text{CO}_3^{2-}]_o}$$

Si en la ecuación anterior despejamos la concentración de iones HCO₃⁻, resulta:

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]_o}{[\text{CO}_3^{2-}]_o} \approx \frac{10^{-\text{pH}}}{10^{-\text{pK}_a}} = \frac{10^{-\text{pH}}}{K_a} \Rightarrow [\text{HCO}_3^-]_o \approx [\text{CO}_3^{2-}]_o \cdot \frac{10^{-\text{pH}}}{K_a}$$

Al sustituir los valores, obtenemos:

$$[\text{HCO}_3^-]_o = [\text{CO}_3^{2-}]_o \cdot \frac{10^{-\text{pH}}}{K_a} = (0,225 \text{ mol L}^{-1}) \cdot \frac{10^{-9,40}}{4,7 \cdot 10^{-11}} = 1,9 \text{ mol L}^{-1}$$

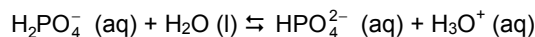
Los moles de HCO₃⁻ en el litro de la disolución dada son:

$$1(\text{L}) \cdot \frac{1,9 (\text{mol HCO}_3^-)}{1(\text{L})} = 1,9 \text{ mol HCO}_3^-$$

Dado que cada mol de NaHCO₃ forma un mol de HCO₃⁻ al disociarse, se deben añadir 1,9 mol de NaHCO₃ a un litro de disolución 0,225 mol de Na₂CO₃ para obtener un pH de 9,40.

10.11 Calcula la razón [HPO₄²⁻]/[H₂PO₄⁻] en un fluido intracelular a un pH de 7,2 (pK_a del H₂PO₄⁻ = 6,8).

La constante de acidez del ion H₂PO₄⁻, correspondiente al equilibrio:



viene dada por la expresión:

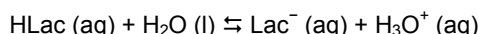
$$K_a = \left\{ \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \right\}_{\text{eq}}$$

Si en la ecuación anterior despejamos y sustituimos los valores, obtenemos:

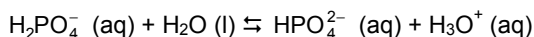
$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{eq}}}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_{\text{eq}}} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-\text{pK}_a}}{10^{-\text{pH}}} = \frac{10^{-6,8}}{10^{-7,2}} = 2,5$$

10.12 Razona cómo afecta a la relación $[\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ la producción de ácido láctico durante una sesión de ejercicio físico.

El ácido láctico producido durante el ejercicio aumenta la concentración de iones hidronio, ya que es un ácido de Brønsted-Lowry que se disocia en agua según la ecuación:



La fórmula del ácido láctico aparece representada, abreviadamente, por HLac. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el aumento de la concentración de iones H_3O^+ desplaza hacia la izquierda el siguiente equilibrio:



debido a que, en ese sentido, se consumen iones H_3O^+ , lo que contrarresta, parcialmente, los aportados por el ácido láctico. En consecuencia, la producción de ácido láctico aumenta la concentración de H_2PO_4^- y disminuye la de HPO_4^{2-} . Por tanto, la relación $[\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ disminuye.

10.13 Compara la fuerza ácida del ácido nítrico, HNO_3 , con la del ácido nitroso, HNO_2 .

Entre los oxoácidos que tienen el mismo átomo central pero diferente número de grupos asociados a él, la fuerza se incrementa a medida que aumenta el número de átomos de oxígeno unidos al átomo central (es decir, a medida que aumenta el número de oxidación del átomo central). En consecuencia, el ácido nítrico (HNO_3) tiene una fuerza ácida mayor que la del ácido nitroso (HNO_2):

$$K_a(\text{HNO}_3) > K_a(\text{HNO}_2)$$

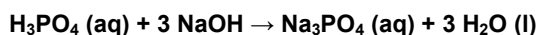
10.14 ¿Cuál de los siguientes ácidos es más débil: H_3PO_3 o H_3PO_4 ?

Dado que los dos ácidos poseen el mismo átomo central, H_3PO_4 será el más fuerte, ya que el fósforo está unido a un mayor número de átomos de oxígeno y, por tanto, su número de oxidación es mayor. Esto hace que el H_3PO_4 tenga un enlace O-H más polar que el del H_3PO_3 y que, en consecuencia, se ionice más fácilmente. Por tanto, el H_3PO_3 es el más débil de los dos.

EJERCICIOS Y PROBLEMAS

EQUIVALENTE GRAMO. REACCIONES DE NEUTRALIZACIÓN

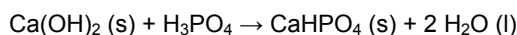
10.15 El nivel de acidez de la Coca-Cola, necesario para que su sabor sea refrescante, se debía originalmente al ácido cítrico, pero pronto fue reemplazado por el ácido fosfórico, más barato. Determina el valor de un equivalente gramo de ácido fosfórico en la reacción:



Para el H_3PO_4 , $v = 3$, ya que cede 3 H^+ por molécula, por lo que: 1 mol = 3 equivalentes. Por tanto:

$$1 \text{ equivalente } \text{H}_3\text{PO}_4 = \frac{1 \text{ mol } \text{H}_3\text{PO}_4}{3} = \frac{97,994 \text{ g}}{3} = 32,66 \text{ g}$$

10.16 El monohidrógenofosfato de calcio, CaHPO_4 , se utiliza como abrasivo en los dentífricos. Escribe una ecuación ajustada correspondiente a una posible preparación de esta sal y calcula el equivalente gramo de los reactivos en la reacción.



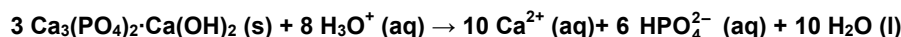
En esta reacción, para el Ca(OH)_2 , $v = 2$, ya que acepta 2 H^+ por molécula, mientras que para el H_3PO_4 , $v = 2$, ya que cede 2 H^+ por molécula. Por tanto:

$$1 \text{ equivalente } \text{Ca(OH)}_2 = \frac{1 \text{ mol } \text{Ca(OH)}_2}{2} = \frac{74,096 \text{ g}}{2} = 37,048 \text{ g}$$

$$1 \text{ equivalente } \text{H}_3\text{PO}_4 = \frac{1 \text{ mol } \text{H}_3\text{PO}_4}{2} = \frac{97,994 \text{ g}}{2} = 49,0 \text{ g}$$

Es importante advertir que el valor del equivalente gramo de una sustancia puede variar de una reacción a otra.

10.17 El esmalte dental está formado por una sustancia denominada hidroxiapatito, $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$. Los ácidos débiles formados por las bacterias de la boca disuelven el hidroxiapatito según la ecuación iónica:



Calcula el equivalente gramo del hidroxiapatito en esta reacción.

Para el $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$, es decir, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $v = 8$, ya que acepta 8H^+ por cada unidad fórmula. Por tanto,

$$1 \text{ equivalente } 3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 = \frac{1 \text{ mol } 3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2}{8} = \frac{1004,64 \text{ g}}{8} = 125,58 \text{ g}$$

10.18 La acidez del zumo de limón se debe a la presencia de entre un 5% y un 8% de ácido cítrico, un ácido débil cuya fórmula molecular es $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Para la neutralización de 0,421 g de una muestra de ácido cítrico se gastaron 30,60 mL de una disolución 0,215 mol L^{-1} de NaOH.

- Determina el valor del equivalente gramo del ácido cítrico en esta reacción de neutralización.
- ¿Cuántos hidrógenos ácidos posee el ácido cítrico?
- Escribe la ecuación iónica neta ajustada de la reacción de neutralización.

a) Para el NaOH, $v = 1$, de modo que los equivalentes de NaOH que ha reaccionado son:

$$30,60 \text{ mL} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \cdot \frac{0,215 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ equivalente NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} = 6,58 \cdot 10^{-3} \text{ equivalentes NaOH}$$

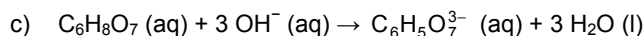
Como la reacción de neutralización ocurre equivalente a equivalente, la muestra dada, de 0,421 g de ácido cítrico, contiene $6,58 \cdot 10^{-3}$ equivalentes de ácido. Por tanto,

$$0,421 \text{ g} = 6,58 \cdot 10^{-3} \text{ equivalentes} \Rightarrow 1 \text{ equivalente} = \frac{0,421 \text{ g}}{6,58 \cdot 10^{-3}} = 64,0 \text{ g}$$

b) Dada la relación entre 1 equivalente gramo y 1 mol, para el ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), cuya masa molar es de 192,14 g mol^{-1} , en esta neutralización tenemos:

$$1 \text{ equivalente} = \frac{1 \text{ mol}}{v} \Rightarrow v = \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ equivalente}} = \frac{192,14 \text{ g}}{64,0 \text{ g}} = 3$$

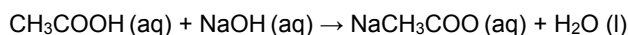
Por tanto, el ácido cítrico posee 3 hidrógenos ácidos (ya que cede 3H^+ por molécula).



10.19 Supón que tienes un recipiente de 144 g de desatascador de cañerías, formado por hidróxido de sodio en su mayor parte, del que quieres deshacerte por reacción con vinagre. Sabiendo que el vinagre es una disolución 0,9 mol L^{-1} de ácido acético:

- Escribe la ecuación ajustada de la reacción.
- ¿Cuál es el volumen mínimo de vinagre que se necesita para reaccionar con la masa dada del desatascador?

a) La ecuación de la reacción de neutralización del ácido acético con NaOH es:



b) Se trata de calcular el volumen de la disolución de un reactivo B que reacciona con una masa dada de otro reactivo A siguiendo el esquema:

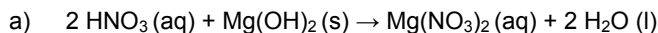
$$\text{masa A} \xrightarrow{\text{masa molar A}} \text{moles A} \xrightarrow{\text{coeficientes ecuación}} \text{moles B} \xrightarrow{\frac{\text{concentración molar}}{\text{disolución B}}} \text{volumen disoluc. B}$$

$$144 \text{ (g NaOH)} \cdot \frac{1 \text{ (mol NaOH)}}{40,00 \text{ (g NaOH)}} \cdot \frac{1 \text{ (mol CH}_3\text{COOH)}}{1 \text{ (mol NaOH)}} \cdot \frac{1 \text{ (L disolución)}}{0,96 \text{ (mol CH}_3\text{COOH)}} = 4 \text{ L disolución}$$

10.20 El cohete espacial Challenger estalló en vuelo el 28 de enero de 1986. Las cintas de las grabadoras que había en la cabina de tripulación se encontraron 6 semanas después a 30 m bajo el agua, recubiertas de Mg(OH)_2 , formado por reacción del magnesio usado en el riel de la cinta con el agua del mar. Para rescatar las grabaciones, los científicos eliminaron el Mg(OH)_2 con una disolución de ácido nítrico.

a) Escribe la ecuación de la reacción de neutralización.

b) ¿Qué volumen de HNO_3 $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ se necesita por cada gramo de Mg(OH)_2 ?



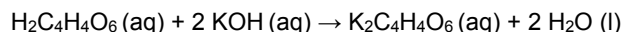
b) Calculamos el volumen de la disolución de un reactivo que reacciona con una masa dada de otro reactivo:

$$1(\text{g Mg(OH)}_2) \cdot \frac{1(\text{mol Mg(OH)}_2)}{58,33(\text{g Mg(OH)}_2)} \cdot \frac{2(\text{mol HNO}_3)}{1(\text{mol Mg(OH)}_2)} \cdot \frac{1(\text{L disolución})}{0,100(\text{mol HNO}_3)} = 0,343 \text{L disolución}$$

Se necesitan, pues, 343 mL de la disolución dada de ácido nítrico por cada gramo de Mg(OH)_2 . (Se supone 1 gramo exacto, de modo que este dato no limita el número de cifras significativas del resultado.)

10.21 Un refresco artificial de frutas contiene 12,0 g de ácido tartárico, $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (ácido diprótico), para conseguir un sabor ácido refrescante. Se valora con una disolución básica que tiene una densidad de $1,045 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ y contiene un 5,00% en masa de KOH. ¿Qué volumen de la disolución básica se necesita?

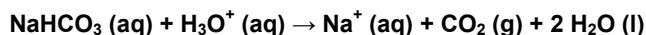
Dado que el ácido tartárico ($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$) cede 2 H^+ por molécula, mientras que el KOH solo acepta 1, la reacción de neutralización se produce en la relación: 1 mol de $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ por cada 2 moles de KOH:



Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción, obtenemos:

$$12,0(\text{g H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot \frac{1(\text{mol H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)}{150,1(\text{g H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)} \cdot \frac{2(\text{mol KOH})}{1(\text{mol H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)} \cdot \frac{56,11(\text{g KOH})}{1(\text{mol KOH})} \cdot \frac{100(\text{g disolución})}{5,00(\text{g KOH})} \cdot \frac{1(\text{mL disolución})}{1,045(\text{g disolución})} = 172 \text{ mL}$$

10.22 Se ha derramado un poco de ácido clorhídrico en el suelo del laboratorio. La mancha se espolvorea con hidrógenocarbonato de sodio para neutralizar el ácido. La ecuación iónica ajustada de la reacción que tiene lugar es:



Si se derramaron 75 mL de una disolución $3,00 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl, ¿cuál es la cantidad mínima de NaHCO_3 con la que debe espolvorearse la mancha para neutralizar el ácido?

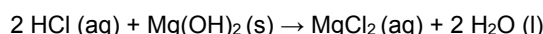
Teniendo en cuenta que cada mol de ácido clorhídrico (HCl) produce un mol de iones hidronio (H_3O^+), obtenemos:

$$0,075(\text{L}) \cdot \frac{3,00(\text{mol HCl})}{1(\text{L})} \cdot \frac{1(\text{mol H}_3\text{O}^+)}{1(\text{mol HCl})} \cdot \frac{1(\text{mol NaHCO}_3)}{1(\text{mol H}_3\text{O}^+)} \cdot \frac{84,01(\text{g NaHCO}_3)}{1(\text{mol NaHCO}_3)} = 19 \text{ g NaHCO}_3$$

El dato de 75 mL limita el resultado a solo dos cifras significativas.

10.23 La leche de magnesia contiene 0,080 g de Mg(OH)_2 por mL y es eficaz contra la acidez de estómago. Calcula el volumen de una disolución $0,035 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl (una concentración de ácido típica en la parte superior del estómago) necesario para que reaccione con dos cucharadas (aproximadamente 10 mL) de leche de magnesia.

La ecuación de la reacción de neutralización que tiene lugar es.



De acuerdo con la estequiometría de esta reacción, resulta:

$$10(\text{mL}) \cdot \frac{0,080(\text{g Mg(OH)}_2)}{1(\text{mL})} \cdot \frac{1(\text{mol Mg(OH)}_2)}{58,33(\text{g Mg(OH)}_2)} \cdot \frac{2(\text{mol HCl})}{1(\text{mol Mg(OH)}_2)} \cdot \frac{1(\text{L disolución})}{0,035(\text{mol HCl})} = 0,78 \text{ L disolución}$$

10.24 El vinagre es una disolución diluida de ácido acético. Durante la valoración de 5,00 mL de vinagre, se gastaron 37,70 mL de una disolución 0,105 mol L⁻¹ de hidróxido de sodio para neutralizarlo hasta el punto final de la fenoftaleína. Calcula la concentración molar y el porcentaje en masa de ácido acético en el vinagre, si su $d = 1,007 \text{ g mL}^{-1}$.

Para el hidróxido de sodio, $v = 1$. Por tanto, su normalidad viene dada por el mismo número que su molaridad:

$$\frac{0,105 \text{ (mol NaOH)}}{1 \text{ (L disolución)}} \cdot \frac{1 \text{ (equivalente NaOH)}}{1 \text{ (mol NaOH)}} = 0,105 \frac{\text{equivalentes NaOH}}{\text{L disolución}}$$

En el punto de equivalencia,

$$N_a V_a = N_b V_b$$

Si despejamos la normalidad del ácido, obtenemos:

$$N_a = \frac{N_b V_b}{V_a} = \frac{0,105 \text{ (equivalentes L}^{-1}) \cdot 37,70 \text{ (mL)}}{5,00 \text{ (mL)}} = 0,792 \frac{\text{equivalentes}}{\text{L}}$$

Para el ácido acético, también $v = 1$. Por tanto, el valor de su normalidad coincide con el de su molaridad:

$$\frac{0,792 \text{ (equivalentes CH}_3\text{COOH)}}{1 \text{ (L disolución)}} \cdot \frac{1 \text{ (mol CH}_3\text{COOH)}}{1 \text{ (equivalente CH}_3\text{COOH)}} = 0,792 \frac{\text{mol CH}_3\text{COOH}}{\text{L disolución}}$$

Se trata de calcular los gramos de ácido acético por cada 100 g de vinagre. Dado que hay 0,792 moles de ácido acético por cada litro de vinagre, obtenemos:

$$100 \text{ (g vinagre)} \cdot \frac{1 \text{ (mL vinagre)}}{1,007 \text{ (g vinagre)}} \cdot \frac{1 \text{ (L)}}{1000 \text{ (mL)}} \cdot \frac{0,792 \text{ (mol CH}_3\text{COOH)}}{1 \text{ (L vinagre)}} \cdot \frac{60,06 \text{ (g CH}_3\text{COOH)}}{1 \text{ (mol CH}_3\text{COOH)}} = 4,72 \text{ g CH}_3\text{COOH}$$

Por tanto, el porcentaje en masa de ácido acético en el vinagre es del 4,72%.

10.25 Una química sintetiza una sustancia que ella cree que es ácido barbitúrico ($M = 128,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), un precursor en la síntesis de muchos somníferos. El ácido barbitúrico es un ácido monoprótico con $K_a = 9,8 \cdot 10^{-5}$.

Para ayudar a la identificación, valora una muestra cristalina de 0,500 g con NaOH 0,100 mol L⁻¹ y encuentra que en el punto de equivalencia ha añadido 39,1 mL de la base. ¿Es probable que se trate de ácido barbitúrico?

La reacción de neutralización ocurre mol a mol, ya que el ácido barbitúrico (al tratarse de un ácido monoprótico) cede 1 mol de H⁺ por mol, mientras que el hidróxido de sodio acepta 1 mol de H⁺ por mol. Por tanto, en el punto de equivalencia,

$$\text{moles de ácido} = \text{moles de base} = (0,100 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0,0391 \text{ L}) = 3,91 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

En consecuencia, la masa molar del ácido valorado es:

$$\frac{0,500 \text{ (g)}}{3,91 \cdot 10^{-3} \text{ (mol)}} = 128 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Dado que la masa molar de la muestra es muy próxima a la del ácido barbitúrico, el material bien podría ser ácido barbitúrico. Se necesitarían evidencias adicionales, tales como el punto de fusión o un espectro de infrarrojo para confirmar, definitivamente, la identificación de la muestra dada con el ácido barbitúrico.

10.26 La piridina, C_5H_5N , es una base orgánica débil. A pesar de su olor, francamente desagradable, se utiliza mucho para la síntesis de otros compuestos.

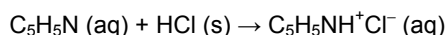
Si se disuelven 0,380 g de piridina en 100,0 mL de agua y se valora con una disolución 0,240 mol L^{-1} de HCl:

- a) ¿Cuál es el pH en el punto de equivalencia?
 b) Calcula las concentraciones de todas las especies presentes en el punto de equivalencia.

Dato: $K_b = 1,5 \cdot 10^{-9}$.

- a) Los moles de piridina (C_5H_5N) que se valoran son: $0,380 \text{ (g)} \cdot \frac{1 \text{ (mol)}}{79,11 \text{ (g)}} = 4,80 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

La ecuación de la reacción de neutralización que tiene lugar es:



Como la reacción de neutralización de una base con un ácido débil es casi completa, en el punto de equivalencia habrán reaccionado $4,80 \cdot 10^{-3}$ moles de C_5H_5N con $4,80 \cdot 10^{-3}$ moles de ácido clorhídrico (HCl), y se habrán formado $4,80 \cdot 10^{-3}$ moles de hidrocloruro de piridina ($C_5H_5NH^+Cl^-$). Suponiendo los volúmenes aditivos, la concentración de $C_5H_5NH^+Cl^-$ en la disolución final, en el punto de equivalencia, es:

$$\frac{4,80 \cdot 10^{-3} \text{ (mol)}}{0,12 \text{ (L)}} = 0,040 \text{ mol L}^{-1}$$

El $C_5H_5NH^+Cl^-$ es una sal soluble que se disocia en agua totalmente:

	$C_5H_5NH^+Cl^-$	\rightarrow	$C_5H_5NH^+$	+	Cl^-
Concentraciones iniciales (M)	0,040		0		0
Concentraciones finales (M)	0		0,040		0,040

El ion Cl^- no sufre hidrólisis, ya que es la base conjugada de un ácido fuerte. Por el contrario, el ion $C_5H_5NH^+$ experimenta hidrólisis ácida, al tratarse del ácido conjugado de la piridina, una base débil.

Si llamamos x a los moles $\cdot L^{-1}$ de $C_5H_5NH^+$ que se hidrolizan (y despreciando los iones H_3O^+ producidos en la autoionización del agua frente a los que produce la hidrólisis del ion $C_5H_5NH^+$), tenemos:

	$C_5H_5NH^+$	+	H_2O	\rightleftharpoons	C_5H_5N	+	H_3O^+
Concentración inicial ($[]_0$)	0,040				0		≈ 0
Cambio en la concentración ($\Delta []$)	-x				+x		+x
Concentración en el equilibrio ($[]_{eq}$)	0,040 - x				x		$\approx x$

Calculamos la constante de acidez (K_a) del $C_5H_5NH^+$ a partir de la constante de basicidad (K_b) de la C_5H_5N :

$$K_a(C_5H_5NH^+) = \frac{K_w}{K_b(C_5H_5N)} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,5 \cdot 10^{-9}} = 6,7 \cdot 10^{-6}$$

Sustituyendo los valores de las concentraciones de equilibrio en la expresión de la K_a y despejando x:

$$K_a = \frac{[C_5H_5N] \cdot [H_3O^+]}{[C_5H_5NH^+]_{eq}} = \frac{x \cdot x}{0,040 - x} = 6,7 \cdot 10^{-6} \Rightarrow x = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Por tanto, el pH de la disolución es: $pH = -\log [H_3O^+] = -\log (5,2 \cdot 10^{-4}) = 3,28$. Obsérvese que resulta un pH ácido, como corresponde a la disolución de una sal de ácido fuerte y base débil.

- b) Si sustituimos el valor hallado de x, las concentraciones de equilibrio son:

$$[Cl^-] = 0,040 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[C_5H_5NH^+] = (0,040 - 5,2 \cdot 10^{-4}) \text{ mol L}^{-1} = 0,039 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[C_5H_5N] = [H_3O^+] = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{5,2 \cdot 10^{-4}} = 1,9 \cdot 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$$

INDICADORES ÁCIDO-BASE

10.27 Los dos vasos de precipitados de la fotografía contienen la misma disolución. Al vaso de la izquierda se ha añadido verde de bromocresol, y al de la derecha, fenoftaleína.



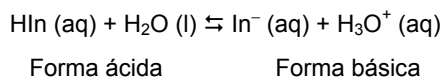
- a) ¿Cuál es el pH aproximado de la disolución?
 b) ¿Cómo se podría determinar el pH con mayor exactitud?
- a) El verde de bromocresol tiene un rango de cambio de color de pH 4 a 4,8. Su forma ácida es verde, mientras que su forma básica es azul. Por su parte, la fenoftaleína tiene un rango de cambio de color, aproximadamente, de pH 8 a 10, siendo incolora su forma ácida y rosa su forma básica. Por tanto, el pH de la disolución se encuentra entre los valores $5,8 < \text{pH} < 8$, ya que en dicha disolución el verde de bromocresol muestra color azul (lo que indica $\text{pH} > 5,8$), mientras que la fenoftaleína es incolora (lo que implica $\text{pH} < 8$).
- b) Para determinar el pH con más exactitud utilizaríamos un pH-metro.

10.28 Se investiga la acidez de una muestra de agua de lluvia utilizando dos indicadores. La adición de naranja de metilo a la mitad de la muestra da un color amarillo, y la adición de rojo de metilo a la otra mitad da un color rojo. Estima el pH de la muestra.

El naranja de metilo tiene un rango de cambio de color de pH 3,2 a 4,2. Su forma ácida es roja, y su forma básica, amarilla. Por su parte, el rojo de metilo tiene un rango de cambio de color, aproximadamente, de pH 4,8 a 6,0, siendo roja su forma ácida y amarilla su forma básica. Por tanto, el pH de la disolución se encuentra entre los valores $4,2 < \text{pH} < 4,8$, ya que en dicha disolución el naranja de metilo muestra color amarillo ($\text{pH} > 4,2$), mientras que el rojo de metilo tiene color rojo ($\text{pH} < 4,8$).

10.29 La fenoftaleína es el indicador más empleado para valorar un ácido fuerte con una base fuerte. También se utiliza como laxante suave e, incluso, para escribir mensajes secretos.

- a) Si el $\text{p}K_{\text{in}}$ de la fenoftaleína es 9,10, ¿cuál es la relación entre la forma no ionizada del indicador (incolora) y la forma ionizada (rosa rojizo) a pH de 8,00?
 b) Si en la valoración de un volumen de 50,0 mL se utilizan dos gotas de fenoftaleína $0,060 \text{ mol L}^{-1}$, ¿cuál es la concentración de la forma coloreada a un pH de 8,00? Supón que 1 gota = 0,050 mL.
- a) Si llamamos HIn a la forma no ionizada (incolora) y In^- a su base conjugada, es decir, a la forma ionizada (rosa), la ecuación del equilibrio entre dichas formas es:



La expresión de la constante de acidez de HIn, denotada K_{in} , es:

$$K_{\text{in}} = \frac{[\text{In}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIn}]}$$

Al despejar la relación pedida y sustituir los valores, obtenemos:

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{in}}} = \frac{10^{-\text{pH}}}{10^{-\text{p}K_{\text{in}}}} = \frac{10^{-8,00}}{10^{-9,10}} = 12,6$$

- b) Los moles totales de fenoftaleína son: $n_0 = 0,100 \cdot 10^{-3} \text{ (L)} \cdot 0,060 \text{ (mol L}^{-1}\text{)} = 6,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$. De acuerdo con la estequiometría de la disociación de la fenoftaleína:

	HIn	+ H ₂ O	↔	In ⁻	+	H ₃ O ⁺
Moles iniciales	n_0			0		
Cambio en el n.º de moles	- x			+ x		
Moles en el equilibrio	$n_0 - x$			x		

El número de moles totales, correspondientes a las dos formas es igual al número de moles iniciales, ya que la disminución en el número de moles de HIn es igual al aumento del número de moles de In⁻:

$$n(\text{HIn}) + n(\text{In}^-) = (n_0 - x) + x = n_0 = 6,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

Suponiendo los volúmenes aditivos, la concentración total de fenoftaleína es:

$$[\text{HIn}] + [\text{In}^-] = \frac{6,0 \cdot 10^{-6} \text{ (mol)}}{0,0501 \text{ (L)}} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Puesto que, a pH = 8, $[\text{HIn}] / [\text{In}^-] = 12,6$, tenemos un sistema, que al resolverlo resulta:

$$\left. \begin{array}{l} [\text{HIn}] = 12,6 [\text{In}^-] \\ [\text{HIn}] + [\text{In}^-] = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \end{array} \right\} \Rightarrow 12,6 [\text{In}^-] + [\text{In}^-] = 1,2 \cdot 10^{-4} \Rightarrow [\text{In}^-] = \frac{1,2 \cdot 10^{-4}}{13,6} = 8,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

- 10.30** Cuando se exprime zumo de limón en el té, este adquiere un color más tenue. El cambio de color se debe, en parte, a la dilución, pero la razón principal es que se produce una reacción ácido-base. ¿Cuál es esta reacción?

(Sugerencia: el té contiene “polifenoles”, que son ácidos débiles, y el zumo de limón contiene ácido cítrico.)

Los fenoles ionizados (forma básica) tienen un color oscuro. Los iones H₃O⁺ producidos por el zumo de limón desplazan el equilibrio de ionización ácido-base de Brønsted-Lowry hacia la forma ácida (la forma protonada no ionizada), que es de color claro.

DISOLUCIONES REGULADORAS

- 10.31** El ácido láctico, C₃H₆O₃, es un ácido orgánico débil que se encuentra en la leche cortada. También es un producto del metabolismo de los hidratos de carbono y se encuentra en la sangre después de realizar una actividad muscular intensa.

Calcula el pH de la disolución reguladora que se obtiene disolviendo 1,00 mol de ácido láctico, HLac (K_a = 1,4 · 10⁻⁴), y 1,00 mol de lactato de sodio, NaLac, en agua suficiente para obtener 550 mL de disolución.

El pH de una disolución reguladora formada por un ácido débil (HA) y su base conjugada (A⁻) viene dada por la ecuación aproximada:

$$\text{pH} \approx \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{in}}}{[\text{HA}]_{\text{in}}}$$

donde $\text{pK}_a = -\log K_a$ (HA). Teniendo en cuenta que el cociente de concentraciones es igual al cociente del número de moles, la ecuación anterior puede escribirse como:

$$\text{pH} \approx \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{in}}}{[\text{HA}]_{\text{in}}} = \text{pK}_a + \log \frac{n_0(\text{A}^-)}{n_0(\text{HA})}$$

Si en esta ecuación sustituimos los valores, teniendo en cuenta que el 1,00 mol de lactato de sodio se disocia totalmente produciendo 1,00 mol de ion lactato (Lac⁻), el pH de la disolución reguladora dada resulta:

$$\text{pH} \approx \text{pK}_a + \log \frac{n_0(\text{Lac}^-)}{n_0(\text{HLac})} = -\log(1,4 \cdot 10^{-4}) + \log \frac{1,00 \text{ mol}}{1,00 \text{ mol}} = 3,85$$

Se observa que, cuando la concentración del HA es igual a la de su base conjugada, el pH de la disolución reguladora es igual al pK_a del HA.

10.32 Se prepara una disolución reguladora añadiendo 5,50 g de cloruro de amonio y 0,0188 mol de amoníaco en agua suficiente para obtener 155 mL de disolución.

- a) ¿Cuál es el pH de la disolución reguladora?
 b) Si se añade agua hasta doblar el volumen de la disolución, ¿cuál es el pH de la disolución diluida?

Dato. $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$

- a) Los moles de cloruro de amonio añadidos son: $5,50 \text{ (g)} \cdot \frac{1 \text{ (mol)}}{53,492 \text{ (g)}} = 0,103 \text{ mol}$

El pH de una disolución reguladora formada por un ácido débil (HA) y su base conjugada (A^-) viene dada por la ecuación aproximada:

$$\text{pH} \approx \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{in}}}{[\text{HA}]_{\text{in}}} = \text{p}K_a + \log \frac{n_o(\text{A}^-)}{n_o(\text{HA})}$$

En el caso de la disolución dada, el ácido es el ion amonio (NH_4^+), y la base, el amoníaco (NH_3). Por tanto, el valor del $\text{p}K_a$ es:

$$K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3)} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10} \Rightarrow \text{p}K_a = -\log(5,6 \cdot 10^{-10}) = 9,25$$

Si sustituimos los valores, teniendo en cuenta que los 0,103 moles de cloruro de amonio se disocian totalmente produciendo un 0,103 moles de iones amonio, el pH de la disolución reguladora dada resulta:

$$\text{pH} \approx \text{p}K_a + \log \frac{n_o(\text{NH}_3)}{n_o(\text{NH}_4^+)} = 9,25 + \log \frac{0,0188 \text{ (mol)}}{0,103 \text{ (mol)}} = 8,51$$

- b) La dilución cambia las concentraciones de ion amonio y de amoníaco en la misma medida (en este caso, las concentraciones de ambas especies se reducen a la mitad), de modo que no afecta al valor del pH. Se debe tener en cuenta que el pH de la disolución reguladora viene dada por:

$$\text{pH} \approx \text{p}K_a + \log \frac{n_o(\text{NH}_3)}{n_o(\text{NH}_4^+)}$$

y que la dilución con disolvente no afecta al valor de $\text{p}K_a$ ni al n° de moles iniciales de NH_3 ni de NH_4^+ .

10.33 El sabor de las manzanas verdes se debe al ácido málico, $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$, del que contienen un 1%, que en su mayor parte desaparece cuando la fruta madura. Se trata de un ácido diprótico con las constantes de disociación $K_{a1} = 4,0 \cdot 10^{-4}$ y $K_{a2} = 9,0 \cdot 10^{-6}$.

Para preparar una disolución amortiguadora de $\text{pH} = 5,30$, ¿cuál de las combinaciones siguientes escogerías?

$\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_5$ / $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$ o $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$ / $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_5$

Para diseñar un sistema amortiguador a un pH determinado partir de un ácido débil (HA) y su base conjugada (A^-), también débil, utilizamos la expresión que relaciona el pH con el $\text{p}K_a$:

$$\text{pH} \approx \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{in}}}{[\text{HA}]_{\text{in}}}$$

donde $\text{p}K_a$ corresponde al HA. En un sistema amortiguador óptimo, las concentraciones de HA y de A^- deben ser lo más parecidas posible. De acuerdo con la ecuación anterior, si $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$ entonces $\text{pH} = \text{p}K_a$. Por ello, debe elegirse un sistema cuyo ácido tenga un valor de $\text{p}K_a$ lo más próximo posible al valor del pH deseado. Los valores del $\text{p}K_a$ para el ácido málico ($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$) y para el ion hidrógeno malato ($\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_5^-$) son,

$$\text{p}K_a(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5) = -\log K_{a1} = -\log(4,0 \cdot 10^{-4}) = 3,40$$

$$\text{p}K_a(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_5^-) = -\log K_{a2} = -\log(9,0 \cdot 10^{-6}) = 5,05$$

Por tanto, el sistema $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_5^- / \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5^{2-}$ es el más indicado para mantener el pH próximo a 5,30. Dichos iones pueden obtenerse disolviendo la mezcla, $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_5 / \text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$, ya que ambas son sales solubles que se ionizan totalmente produciendo, respectivamente, iones $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_5^-$ e iones $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5^{2-}$ (su base conjugada).

10.34 Las sales del ácido propiónico, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, se añaden a los alimentos horneados para impedir el crecimiento de mohos y retrasar su descomposición.

¿Cuántos gramos de propionato de sodio deben añadirse a 300 mL de ácido propiónico $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ para preparar una disolución amortiguadora con un pH de 3,5? La constante de disociación del ácido propiónico es $K_a = 1,3 \cdot 10^{-5}$.

El pH de una disolución reguladora formada por un ácido débil (HA) y su base conjugada (A^-), también débil, viene dada por la ecuación aproximada:

$$\text{pH} \approx \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{in}}}{[\text{HA}]_{\text{in}}},$$

donde $\text{p}K_a = -\log K_a$ (HA).

Para el sistema $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$, la ecuación anterior queda:

$$\text{pH} \approx \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-]_{\text{in}}}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}]_{\text{in}}}$$

Si despejamos la concentración inicial de ion propionato en la ecuación anterior, obtenemos:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-]_{\text{in}}}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}]_{\text{in}}} \approx 10^{(\text{pH}-\text{p}K_a)} = (10^{\text{pH}}) K_a$$

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-]_{\text{in}} \approx [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}]_{\text{in}} (10^{\text{pH}}) K_a$$

Al sustituir los valores, resulta:

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-]_{\text{in}} \approx [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}]_{\text{in}} (10^{\text{pH}}) K_a = 2,0 (\text{mol L}^{-1}) \cdot 10^{-3,5} \cdot 1,3 \cdot 10^{-5} = 0,082 \text{ mol L}^{-1}$$

Para obtener una concentración de $0,082 \text{ mol L}^{-1}$ de iones ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$), dado que el $\text{NaCH}_3\text{CH}_2\text{COO}$ se disocia totalmente (produciendo 1 mol de ion propionato por cada mol de propionato de sodio), la concentración inicial de $\text{NaCH}_3\text{CH}_2\text{COO}$ debe ser de $0,082 \text{ mol L}^{-1}$.

Para obtener esta concentración, los gramos de propionato de sodio que deben disolverse en los 300 mL de disolución vienen dados por el siguiente cálculo:

$$0,300 (\text{L}) \cdot \frac{0,082 (\text{mol})}{1 (\text{L})} \cdot \frac{96,06 (\text{g})}{1 (\text{mol})} = 2,4 \text{ g}$$

10.35 “Tris” es una abreviatura de tris(hidroximetil) aminometano, una base débil muy utilizada en la investigación bioquímica. Su baja toxicidad y su $pK_b = 5,92$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$ explican su utilidad en el control del pH en aplicaciones clínicas. Calcula el pH de una disolución reguladora preparada mezclando $0,050\text{ mol}$ de Tris con $0,025\text{ mol}$ de HCl en un volumen de $2,00\text{ L}$.

La fórmula del tris(hidroximetil) aminometano la representaremos, abreviadamente, como Tris, y la de su ácido conjugado, por TrisH^+ . El ácido clorhídrico (HCl) es un ácido fuerte y reacciona con el tris(hidroximetil) aminometano, una base débil, según la ecuación irreversible:

	HCl (aq)	+	Tris (aq)	\rightleftharpoons	Cl^- (aq)	+	TrisH^+ (aq)
Moles iniciales	0,025		0,050		0		0
Moles en equilibrio	0		0,025		0,025		0,025

Por tanto, la disolución resultante contiene $0,025$ moles de tris(hidroximetil) aminometano y $0,025$ moles de su ácido conjugado, de modo que se trata de una disolución reguladora. El pH de una disolución reguladora formada por un ácido débil (HA) y su base conjugada (A^-) viene dada por la ecuación aproximada:

$$\text{pH} \approx \text{p}K_a + \log \frac{n_o(\text{A}^-)}{n_o(\text{HA})},$$

donde K_a es la constante de acidez del HA, que no tiene por qué ser, necesariamente, una especie neutra, ni su base conjugada, un anión mononegativo. Aplicando la ecuación anterior al sistema $\text{TrisH}^+/\text{Tris}$ (en el que el ácido es la especie TrisH^+ , mientras que su base conjugada es Tris), tenemos:

$$\text{pH} \approx \text{p}K_a + \log \frac{n_o(\text{Tris})}{n_o(\text{TrisH}^+)}$$

El $\text{p}K_a$ del TrisH^+ puede calcularse a partir del $\text{p}K_b$ del Tris, su base conjugada. En efecto, teniendo en cuenta la relación entre la constante de acidez (K_a) de un ácido cualquiera y la constante de basicidad (K_b) de su base conjugada, tenemos:

$$K_a(\text{TrisH}^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{Tris})},$$

donde K_w es el producto iónico de agua. Tomando logaritmos cambiados de signo, resulta:

$$-\log K_a(\text{TrisH}^+) = -\log K_w + \log K_b(\text{Tris}) \Rightarrow \text{p}K_a(\text{TrisH}^+) = \text{p}K_w - \text{p}K_b(\text{Tris})$$

Si sustituimos los valores, el $\text{p}K_a$ del TrisH^+ es:

$$\text{p}K_a(\text{TrisH}^+) = \text{p}K_w - \text{p}K_b(\text{Tris}) = 14,00 - 5,92 = 8,08$$

Finalmente, si llevamos todos los valores calculados a la ecuación del pH arriba indicada, obtenemos:

$$\text{pH} \approx \text{p}K_a + \log \frac{n_o(\text{Tris})}{n_o(\text{TrisH}^+)} = 8,08 + \log \frac{0,025\text{ (mol)}}{0,025\text{ (mol)}} = 8,08$$

Se observa que, como el número de moles de ácido es igual al de su base conjugada, el valor del pH es igual al $\text{p}K_a$ del ácido.

El volumen es irrelevante para el cálculo del pH (aunque cuanto mayor sea el volumen, menor serán las concentraciones del ácido y de su base conjugada, y menor será la capacidad reguladora del pH frente a la adición de ácidos y bases).

10.36 A la temperatura del cuerpo, 37 °C, la K_{a1} del ácido carbónico se puede tomar como $8,1 \cdot 10^{-7}$ si se supone que todo el CO_2 disuelto se encuentra en forma de H_2CO_3 .

- a) Con esta suposición, calcula la razón $\text{HCO}_3^- / \text{H}_2\text{CO}_3$ en el plasma sanguíneo a un pH de 7,4.
 b) Razona si este sistema amortiguador es más eficaz frente a la adición de ácidos o de bases.

a) La constante de acidez del ácido carbónico (H_2CO_3) correspondiente al equilibrio:



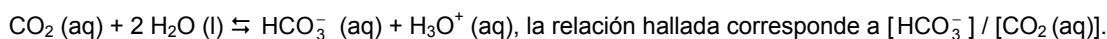
viene dada por la expresión:

$$K_a = \left\{ \frac{[\text{HCO}_3^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \right\}_{\text{eq}}$$

Al despejar y sustituir los valores en la ecuación anterior, obtenemos:

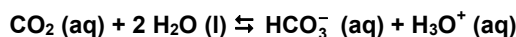
$$\frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}}} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_a}{10^{-\text{pH}}} = \frac{8,1 \cdot 10^{-7}}{10^{-7,4}} = 20$$

Dado que se ha tomado K_a (ácido carbónico) = $8,1 \cdot 10^{-7}$, que corresponde al equilibrio



- b) Cuando se forman iones H_3O^+ , estos reaccionan con los iones hidrogenocarbonato y forman ácido carbónico. Cuando se forman iones OH^- en la sangre, el sistema carbonato los neutraliza por medio de la reacción con el ácido carbónico.

10.37 El valor $K_a = 8,1 \cdot 10^{-7}$ (a 37 °C) dado en el ejercicio anterior, corresponde al equilibrio:



Teniendo en cuenta que la presión parcial de CO_2 en lo alvéolos pulmonares es de 40 mmHg, y que el equilibrio es:



Calcula la concentración de HCO_3^- y de $\text{CO}_2 (\text{aq})$ en el plasma sanguíneo a un pH de 7,40.

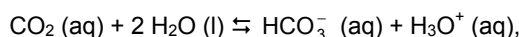
Para el equilibrio heterogéneo: $\text{CO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 (\text{aq})$, la expresión de la constante de equilibrio es:

$$K = \left\{ \frac{[\text{CO}_2 (\text{aq})]}{p_{\text{CO}_2 (\text{g})}} \right\}_{\text{eq}}$$

Al despejar la concentración de $\text{CO}_2 (\text{aq})$ y sustituir los valores dados, se tiene para el plasma sanguíneo:

$$[\text{CO}_2 (\text{aq})]_{\text{eq}} = K p_{\text{CO}_2 (\text{eq})} = 0,028 (\text{mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}) \cdot 40 (\text{mmHg}) \cdot \frac{1 (\text{atm})}{760 (\text{mmHg})} = 0,0012 \text{ mol L}^{-1}$$

Para el equilibrio:



la constante de equilibrio viene dada por la expresión:

$$K_a = \left\{ \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2 (\text{aq})]} \right\}_{\text{eq}}$$

Al despejar la concentración de ion hidrógeno carbonato y sustituir los valores, obtenemos:

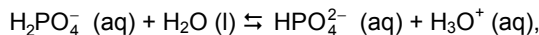
$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = \frac{K_a [\text{CO}_2 (\text{aq})]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{(8,1 \cdot 10^{-7}) \cdot (0,0012)}{10^{-7,40}} = 0,0024 \text{ mol L}^{-1}$$

10.38 Otro sistema amortiguador importante en los fluidos corporales es ion hidrógenofosfato / ion dihidrógeno fosfato.

- a) Considera la sangre con un pH = 7,44; ¿cuál es la proporción $[H_2PO_4^-]/[HPO_4^{2-}]$?
- b) ¿Cuál será el pH si el 25% de los iones hidrógenofosfato se convierten en iones dihidrógenofosfato?

Dato. $K_a (HPO_4^{2-}) = 6,2 \cdot 10^{-8}$.

- a) La constante de acidez del ion dihidrógeno fosfato ($H_2PO_4^-$), correspondiente al equilibrio:



viene dada por la expresión:

$$K_{a2} = \left\{ \frac{[HPO_4^{2-}] [H_3O^+]}{[H_2PO_4^-]} \right\}_{eq},$$

donde K_{a2} es la constante de acidez del ion $H_2PO_4^-$, es decir, la constante de acidez correspondiente a la segunda ionización del ácido fosfórico. Al despejar y sustituir los valores en la ecuación anterior, obtenemos:

$$\frac{[H_2PO_4^-]_{eq}}{[HPO_4^{2-}]_{eq}} = \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} = \frac{10^{-pH}}{K_{a2}} = \frac{10^{-7,44}}{6,2 \cdot 10^{-8}} = 0,59$$

- b) Si designamos $[HPO_4^{2-}]_0$ y $[H_2PO_4^{2-}]_0$ a las concentraciones de HPO_4^{2-} y $H_2PO_4^-$, respectivamente, en la disolución inicial de pH = 7,44, de acuerdo con el resultado anterior, tenemos:

$$[H_2PO_4^-]_0 = 0,59 [HPO_4^{2-}]_0$$

Las concentraciones en la nueva disolución son:

$$[HPO_4^{2-}] = [HPO_4^{2-}]_0 - 0,25 [HPO_4^{2-}]_0 = 0,75 [HPO_4^{2-}]_0$$

$$[H_2PO_4^-] = [H_2PO_4^-]_0 + 0,25 [H_2PO_4^-]_0 = 0,59 [H_2PO_4^-]_0 + 0,25 [H_2PO_4^-]_0 = 0,84 [H_2PO_4^-]_0$$

Si despejamos la concentración de iones hidronio de la expresión de la constante de equilibrio del ion HPO_4^{2-} , y sustituimos los valores de las concentraciones de la disolución final, obtenemos:

$$K_{a2} = \left\{ \frac{[H_3O^+] [HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \right\}_{eq}$$

$$[H_3O^+] = K_{a2} \frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]} = 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{0,84 [H_2PO_4^-]_0}{0,75 [HPO_4^{2-}]_0} = 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{0,84}{0,75} = 6,9 \cdot 10^{-8}$$

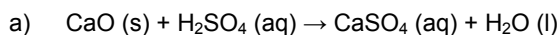
El valor del pH es:

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (6,9 \cdot 10^{-8}) = 7,16$$

LA LLUVIA ÁCIDA

10.39 La cal viva (CaO) se utiliza para neutralizar el agua en los lagos que se han vuelto muy ácidos debido a la lluvia ácida.

- a) Supón que la acidez se debe al ácido sulfúrico y escribe la ecuación de la reacción de neutralización.
 b) Calcula cuántas toneladas de cal viva se necesitan para neutralizar 10 toneladas de ácido sulfúrico.

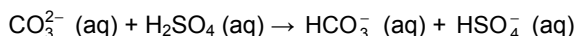


b) De acuerdo con la estequiometría de la reacción de neutralización, tenemos:

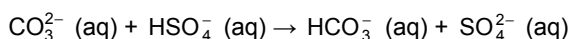
$$10 \cdot 10^6 \text{ (g H}_2\text{SO}_4\text{)} \cdot \frac{1 \text{ (mol H}_2\text{SO}_4\text{)}}{98,086 \text{ (g H}_2\text{SO}_4\text{)}} \cdot \frac{1 \text{ (mol CaO)}}{1 \text{ (mol H}_2\text{SO}_4\text{)}} \cdot \frac{56,08 \text{ (g CaO)}}{1 \text{ (mol CaO)}} \cdot \frac{1 \text{ (t)}}{10^6 \text{ (g)}} = 5,7 \text{ t CaO}$$

10.40 Los lagos tienen una capacidad natural para mantener el pH, especialmente en regiones donde la roca es caliza, formada, esencialmente, por CaCO_3 .

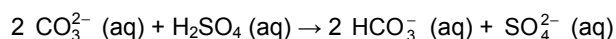
- a) Escribe la ecuación para el efecto de una pequeña cantidad de lluvia ácida debida a la presencia de H_2SO_4 en un lago que contiene iones CO_3^{2-} .
 b) Discute cómo resistirá el lago futuros cambios de pH.
 c) ¿Qué ocurrirá si se deposita un gran exceso de lluvia ácida?
 a) Dado su carácter básico, Los iones carbonato reaccionarán con el ácido sulfúrico en un proceso ácido-base de Brønsted-Lowry, según la ecuación:



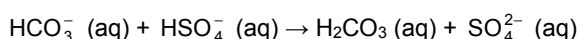
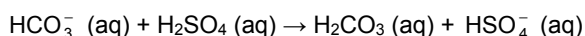
Los iones HSO_4^- , cuya constante de acidez es relativamente grande, reaccionarán con los iones carbonato, en exceso, según la ecuación:



La ecuación de la reacción global es:



- b) La transformación de parte del exceso de iones CO_3^{2-} en iones HCO_3^- , debido a la reacción con el ácido sulfúrico, reseñada en el apartado a), da lugar a un sistema $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$, que actúa como una mezcla reguladora del pH.
 c) Un exceso de ácido sulfúrico acaba transformando todo el sistema $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ en ácido carbónico (H_2CO_3) debido a las reacciones:



Por tanto, el sistema pierde su capacidad para resistir los cambios de pH.

10.41 El 10 de abril de 1974, en Pitlochry, Escocia, se midió un valor del pH del agua de lluvia de 2,4.

- a) Calcula la concentración de iones H_3O^+ en dicha agua.
 b) Compara el valor anterior con la concentración de iones hidronio que hay en una disolución 0,10 mol L^{-1} de ácido acético ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

a) $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,4 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,4} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

b) Si llamamos x a los moles L^{-1} de ácido acético que se ionizan, tenemos:

	CH_3COOH	+	H_2O	\rightleftharpoons	CH_3COO^-	+	H_3O^+
Concentración inicial ($[\]_0$)	0,10				0		≈ 0
Cambio en la concentración ($\Delta[\]$)	-x				+x		+x
Concentración en el equilibrio ($[\]_{\text{eq}}$)	$0,10 - x$				x		$\approx x$

Se han despreciado los iones H_3O^+ procedentes de la autoionización del agua, ya que son muy pocos comparados con los que origina la ionización del ácido acético. Al sustituir las concentraciones de equilibrio en la expresión de la constante de acidez, y despejando, obtenemos:

$$K_a = \left\{ \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right\}_{\text{eq}} = \frac{x \cdot x}{0,10 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5} \Rightarrow x = 1,3 \cdot 10^{-3}$$

Por tanto, la concentración de iones hidronio en una disolución 0,10 mol L^{-1} de ácido acético es:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1},$$

es decir, menor que la concentración medida en el agua recogida en Pitlochry en la fecha señalada.

10.42 La concentración de SO_2 en cierta región de la troposfera es de 0,16 ppm (partes por millón) en volumen. El gas se disuelve en el agua de lluvia según la reacción:



Sabiendo que la constante de equilibrio para esta reacción es $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2} \text{ atm}^{-1}$, calcula el pH del agua de lluvia y señala las suposiciones que has hecho.

La constante de equilibrio (K) para el equilibrio heterogéneo dado viene dada por la expresión:

$$K = \left\{ \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{p_{\text{SO}_2} (\text{g})} \right\}_{\text{eq}}$$

La fracción molar de SO_2 en el aire de la región de la troposfera dada es:

$$\chi = \frac{\text{moles SO}_2}{\text{moles totales}} = \frac{0,16}{10^6} = 1,6 \cdot 10^{-7}$$

La presión parcial de SO_2 en el aire resulta: $p (\text{SO}_2) = \chi p_T = (1,6 \cdot 10^{-7}) (1 \text{ atm}) = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ atm}$

Si llamamos x a los moles L^{-1} de SO_2 que se disocian en el agua de lluvia, tenemos:

	$\text{SO}_2 (\text{g})$	+	$2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	\rightleftharpoons	$\text{HSO}_3^- (\text{aq})$	+	H_3O^+
Concentración inicial ($[\]_0$)					0		≈ 0
Cambio en la concentración ($\Delta[\]$)					+x		+x
Concentración en el equilibrio ($[\]_{\text{eq}}$)					x		$\approx x$

Al sustituir los valores en la expresión de la constante de equilibrio y despejando x, obtenemos:

$$K = \left\{ \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{p_{\text{SO}_2} (\text{g})} \right\}_{\text{eq}} = \frac{x^2}{1,6 \cdot 10^{-7} (\text{atm})} \Rightarrow x = \sqrt{1,3 \cdot 10^{-2} (\text{mol}^2 \text{ L}^{-2} \text{ atm}^{-1}) 1,6 \cdot 10^{-7} (\text{atm})} = 4,56 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

El valor del pH resulta: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (4,56 \cdot 10^{-5}) = 4,34$

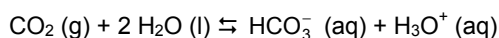
Para el cálculo del pH se han despreciado los iones hidronio procedentes de la ionización del HSO_3^- y los que se originan a partir del CO_2 atmosférico según la reacción: $\text{CO}_2 (\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$

PROBLEMAS DE SÍNTESIS

10.43 El pH de la sangre se mantiene mediante un sistema complejo, en el que desempeña un papel muy importante el equilibrio:



- Durante el ejercicio, se produce CO_2 a una velocidad acelerada en el tejido muscular. ¿Cómo afecta el ejercicio intenso al pH de la sangre?
 - Durante un ataque de histeria, puede producirse hiperventilación (respiración rápida y profunda). ¿Cómo afecta esto al pH de la sangre?
 - El tratamiento de primeros auxilios para la hiperventilación es hacer respirar al paciente en una bolsa de papel. Explica el fundamento de esta medida.
- a) De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el aumento en la concentración de dióxido de carbono (CO_2), producido durante el ejercicio, desplaza el equilibrio



hacia la derecha, ya que así se consume parte del CO_2 producido. En consecuencia, aumenta la concentración de iones H_3O^+ y el pH de la sangre disminuye (acidosis).

- b) La hiperventilación, al aumentar el ritmo de eliminación de CO_2 , hace que disminuya la concentración del mismo en la sangre. En consecuencia, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio dado se desplaza hacia la izquierda (para producir CO_2 que compense parte del eliminado) y, por tanto, disminuye la concentración de ion hidrógeno carbonato [$\text{HCO}_3^- (\text{aq})$], lo que supone un aumento del pH de la sangre (alcalosis).

Al utilizar una bolsa para respirar el aire exhalado, rico en CO_2 , aumenta la concentración de este en la sangre, lo que se traduce en un desplazamiento del equilibrio ahora hacia la derecha que restablece la cantidad de iones $\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$ a niveles normales. Esto evita la posible alcalosis originada por la hiperventilación.

10.44 Una estudiante realizó una valoración ácido-base añadiendo una disolución de NaOH desde una bureta a una disolución de HCl contenida en un erlenmeyer.

Como indicador, utilizó fenoftaleína, detectando un color rosa tenue en el punto de equivalencia. Sin embargo, después de unos minutos, la disolución se volvió gradualmente incolora. ¿Qué pudo haber sucedido?

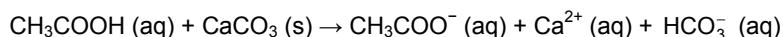
El dióxido de carbono (CO_2) del aire se disuelve en agua para dar ácido carbónico (H_2CO_3), el cual neutraliza el NaOH.

10.45 La reina egipcia Cleopatra apostó con Marco Antonio que lo invitaría a la cena más cara jamás servida. Cleopatra tomó una de las perlas de sus pendientes (valorada en dos millones de onzas de plata), la machacó y la echó en una copa que contenía vinagre. La perla (fundamentalmente, CaCO_3) se disolvió, produciendo efervescencia, y la reina, triunfalmente, bebió el líquido.

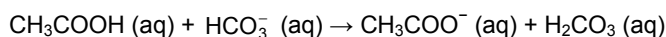
- Escribe la ecuación ajustada de la reacción.
- Identifica el gas desprendido y calcula su densidad a 1,00 atm de presión y 298 K.
- Explica por qué, en esta memorable cena, tal vez Cleopatra se convirtió en la primera mujer en utilizar suplementos dietéticos contra la osteoporosis.

Infórmate en la dirección: www.e-sm.net/q2bach49

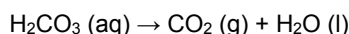
- En una primera etapa, se produce una reacción de transferencia de protones desde el ácido acético presente en el vinagre a los iones carbonato que contienen el CaCO_3 (principal componente de las perlas):



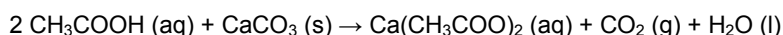
En una segunda etapa, se produce la transferencia de un protón desde el ácido acético al ion hidrógeno carbonato formado en la fase anterior:



El ácido carbónico (H_2CO_3) formado es inestable y se descompone produciendo dióxido de carbono (CO_2) gaseoso y agua (H_2O):



La ecuación del proceso global es:



- El gas desprendido es dióxido de carbono (CO_2), formado en la descomposición del ácido carbónico (H_2CO_3), producido a su vez cuando el ion carbonato (CO_3^{2-}) capta dos iones H^+ .

Si, de acuerdo con la ecuación de los gases, llamamos M a la masa molar, tenemos:

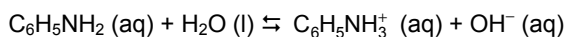
$$pV = nRT = \frac{m}{M}RT \Rightarrow d = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} = \frac{1,00 (\text{atm}) \cdot 44,01 (\text{g mol}^{-1})}{0,0821 (\text{atm L K}^{-1} \text{mol}^{-1}) \cdot 298 (\text{K})} = 1,80 \text{ g L}^{-1}$$

- El acetato de sodio formado es una sal soluble que se disocia formando iones $\text{Ca}^{2+} (\text{aq})$ que el organismo absorbe y puede utilizar para la remineralización de los huesos.

10.46 La anilina, $C_6H_5NH_2$, es una base débil ($K_b = 4,2 \cdot 10^{-10}$) muy utilizada en la industria de los colorantes. Supón que se valoran 25,0 mL de una disolución acuosa de $0,0256 \text{ mol L}^{-1}$ de anilina con HCl $0,0195 \text{ mol L}^{-1}$.

- ¿Cuál es el pH de la disolución de anilina antes de empezar la valoración?
- ¿Cuál es el pH en el punto de equivalencia?
- Calcula el pH a mitad de la valoración.
- Consultando una tabla de indicadores, elige uno adecuado para detectar el punto de equivalencia.

a) La anilina es una base débil, por lo que reaccionará con el agua según el equilibrio:



Antes de empezar la valoración, tenemos una disolución de $0,0256 \text{ mol L}^{-1}$ de anilina. Si llamamos x a los moles L^{-1} de anilina que se ionizan, y despreciamos los iones OH^- procedentes de la autoionización del agua frente a los que se originan en la disociación de la anilina, tenemos:

	$C_6H_5NH_2$	+	H_2O	\rightleftharpoons	$C_6H_5NH_3^+$	+	OH^-
Concentración inicial ($[]_0$)	0,0256				0		≈ 0
Cambio en la concentración ($\Delta []$)	-x				+x		+x
Concentración en el equilibrio ($[]_{eq}$)	$0,0256 - x$				x		$\approx x$

Sustituyendo las concentraciones de la tabla en la expresión de la constante de basicidad (K_b), obtenemos:

$$K_b = \left\{ \frac{[C_6H_5NH_3^+][OH^-]}{[C_6H_5NH_2]} \right\}_{eq} = \frac{x \cdot x}{0,0256 - x} = 4,2 \cdot 10^{-10} \Rightarrow x = 3,3 \cdot 10^{-6}$$

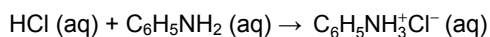
Por tanto, la concentración de iones H_3O^+ es:

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{3,3 \cdot 10^{-6}} = 3,0 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

En consecuencia, el pH vale:

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (3,0 \cdot 10^{-9}) = 8,52$$

- b) El ácido clorhídrico (HCl) es un ácido fuerte y reacciona con la anilina (base), según la ecuación irreversible:



El número de moles iniciales de anilina son:

$$0,0250 \text{ (L)} \cdot 0,0256 \text{ (mol L}^{-1}\text{)} = 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

El punto de equivalencia se alcanzará cuando se hayan añadido otros $6,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de HCl, habiéndose formado $6,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de $C_6H_5NH_3^+$:

	HCl (aq)	+	$C_6H_5NH_2$ (aq)	\rightarrow	$C_6H_5NH_3^+ Cl^-$
Moles iniciales	$6,4 \cdot 10^{-4}$		$6,4 \cdot 10^{-4}$		0
Moles en equilibrio	0		0		$6,4 \cdot 10^{-4}$

El volumen de HCl que debe añadirse para alcanzar el punto de equivalencia es:

$$6,4 \cdot 10^{-4} \text{ (mol HCl)} \cdot \frac{1 \text{ (L)}}{0,0195 \text{ (mol HCl)}} = 0,0328 \text{ L}$$

Suponiendo los volúmenes aditivos, la concentración de hidrocloruro de anilina o cloruro de anilinio ($C_6H_5NH_3^+ Cl^-$) en el punto de equivalencia es:

$$\frac{6,4 \cdot 10^{-4} \text{ (mol)}}{(0,0250 + 0,0328) \text{ (L)}} = 0,011 \text{ mol L}^{-1}$$

El $C_6H_5NH_3^+ Cl^-$ es una sal soluble que se disocia en agua totalmente:

	$C_6H_5NH_3^+ Cl^-$	\rightarrow	$C_6H_5NH_3^+$	+	Cl^-
Concentraciones iniciales (M)	0,011		0		0
Concentraciones finales (M)	0		0,011		0,011

El ion Cl^- no sufre hidrólisis, ya que es la base conjugada de un ácido fuerte. Pero, el ion $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ sí experimenta hidrólisis ácida, puesto que es el ácido conjugado de la anilina, una base débil.

Si llamamos x a los moles·L⁻¹ de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ que se hidrolizan, tenemos:

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	+	H_2O	\rightleftharpoons	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	+	H_3O^+
Concentración inicial ($[\]_0$)	0,011				0		≈0
Cambio en la concentración ($\Delta[\]$)	-x				+x		+x
Concentración en el equilibrio ($[\]_{\text{eq}}$)	0,011 - x				x		≈x

La constante de acidez (K_a) del $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ podemos calcularla a partir de la constante de basicidad (K_b) de la anilina:

$$K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{4,2 \cdot 10^{-10}} = 2,4 \cdot 10^{-5}$$

Si sustituimos los valores de las concentraciones de equilibrio en la expresión de la K_a y despejamos el valor de x , obtenemos:

$$K_a = \left\{ \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]} \right\}_{\text{eq}} = \frac{x \cdot x}{0,011 - x} = 2,4 \cdot 10^{-5} \Rightarrow x = 5,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Por tanto, el pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (5,1 \cdot 10^{-4}) = 3,29$$

Resulta un pH ácido, como corresponde a la disolución de una sal de ácido fuerte y base débil.

- c) A mitad de la valoración, es decir, cuando el número de moles de HCl que se han adicionado es la mitad de los moles iniciales de anilina, se tiene:

	HCl (aq)	+	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (aq)	\rightarrow	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ (aq)
Moles iniciales	$3,2 \cdot 10^{-4}$		$6,4 \cdot 10^{-4}$		0
Moles en equilibrio	0		$3,2 \cdot 10^{-4}$		$3,2 \cdot 10^{-4}$

Dado que el $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ se disocia totalmente, la disolución resultante contiene $3,2 \cdot 10^{-4}$ moles de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (una base débil) y $3,2 \cdot 10^{-4}$ moles de su ácido conjugado, el ion $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$. Por tanto, se trata de una disolución reguladora. El pH de una disolución reguladora formada por un ácido débil (HA) y su base conjugada (A^-) viene dada por la ecuación aproximada:

$$\text{pH} \approx \text{p}K_a + \log \frac{n_o(\text{A}^-)}{n_o(\text{HA})}$$

donde K_a es la constante de acidez del HA, que no tiene por qué ser, necesariamente, una especie neutra, ni su base conjugada, un anión mononegativo. Si aplicamos la ecuación anterior al sistema, ya que el $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+/\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (en el que el ácido es la especie $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$, mientras que su base conjugada es la anilina, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$), tenemos:

$$\text{pH} \approx \text{p}K_a + \log \frac{n_o(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)}{n_o(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+)}$$

Al sustituir los valores en la ecuación anterior, obtenemos:

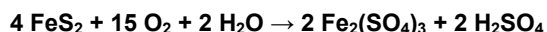
$$\text{pH} \approx \text{p}K_a + \log \frac{n_o(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)}{n_o(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+)} = -\log (2,4 \cdot 10^{-5}) + \log \frac{3,2 \cdot 10^{-4} \text{ (mol)}}{3,2 \cdot 10^{-4} \text{ (mol)}} = 4,62$$

Se observa que, como el número de moles de ácido es igual al de su base conjugada, el valor del pH es igual al $\text{p}K_a$ del ácido.

- d) Un indicador es adecuado si el cambio de color ocurre en torno al punto de equivalencia, es decir, si se verifica la siguiente condición: $\text{p}K_{\text{In}} \approx \text{pH}$ (punto de equivalencia) $\pm 1 = 3,29 \pm 1$

El $\text{p}K_{\text{In}}$ debe estar, aproximadamente, entre 2,3 y 4,4. Por tanto, un indicador adecuado es el naranja de metilo ($\text{p}K_{\text{In}} = 3,4$).

10.47 Como consecuencia de la extracción del carbón y otros minerales, la pirita de hierro (FeS_2) queda expuesta al oxígeno y acaba formando ácido sulfúrico:



El agua ácida de las minas luego drena en lagos y arroyos y mata peces y otros animales. En una mina de Colorado, Estados Unidos, una muestra de 16,25 mL de agua fue completamente neutralizada con 25,00 mL de una disolución $0,255 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH. Determina cuál era la concentración molar de H_2SO_4 en esa agua.

Para el hidróxido de potasio, $v = 1$. Por tanto, su normalidad viene dada por el mismo número que su molaridad:

$$\frac{0,025 \text{ (mol KOH)}}{1 \text{ (L disolución)}} \cdot \frac{1 \text{ (equivalente KOH)}}{1 \text{ (mol KOH)}} = 0,255 \frac{\text{equivalentes KOH}}{\text{L disolución}}$$

En el punto de equivalencia, $N_a V_a = N_b V_b$. Si despejamos la normalidad del ácido, obtenemos:

$$N_a = \frac{N_b V_b}{V_a} = \frac{0,255 \text{ (equivalentes L}^{-1}) \cdot 25,00 \text{ (mL)}}{16,25 \text{ (mL)}} = 0,392 \frac{\text{equivalentes}}{\text{L}}$$

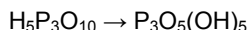
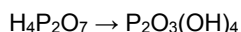
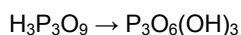
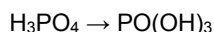
Para el ácido sulfúrico (H_2SO_4), $v = 2$. Por tanto, la concentración molar de H_2SO_4 en el agua de la mina es:

$$\frac{0,392 \text{ (equivalentes H}_2\text{SO}_4)}{1 \text{ (L disolución)}} \cdot \frac{1 \text{ (mol H}_2\text{SO}_4)}{2 \text{ (equivalentes H}_2\text{SO}_4)} = 0,196 \frac{\text{mol H}_2\text{SO}_4}{\text{L disolución}}$$

10.48 Entre los diferentes oxoácidos de un mismo elemento Z, la fuerza ácida se correlaciona con el valor del cociente entre el número de átomos de oxígeno no unidos a hidrógenos y el número de átomos de Z. Para el $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, cuya estructura es $\text{P}_3\text{O}_5(\text{OH})_5$, dicho cociente es $5/3$.

Teniendo en cuenta dicha correlación, ordena por orden creciente de acidez: H_3PO_4 , $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ y $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Supón que no hay ningún átomo de hidrógeno unido directamente al fósforo en dichos compuestos. (Las sales sódicas de estos ácidos polifosfóricos se añaden a los detergentes para mejorar su poder de limpieza.)

Dado que ninguno de los oxoácidos dados posee ningún átomo de hidrógeno unido directamente al fósforo, todos los átomos de hidrógeno deben estar unidos a sendos átomos de oxígeno. Por tanto, las fórmulas de los oxoácidos dados pueden escribirse como:



El cociente entre el número de átomos de oxígeno no unidos a hidrógenos y el número de átomos de fósforo para cada uno de ellos es:

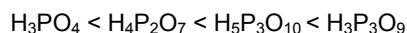
$$\text{PO}(\text{OH})_3: 1/1 = 1$$

$$\text{P}_3\text{O}_6(\text{OH})_3: 6/3 = 2$$

$$\text{P}_2\text{O}_3(\text{OH})_4: 3/2 = 1,5$$

$$\text{P}_3\text{O}_5(\text{OH})_5: 5/3 = 1,667$$

Teniendo en cuenta que la fuerza ácida es tanto mayor cuanto más grande sea el cociente anterior, si ordenamos los oxoácidos del fósforo dados por orden creciente de acidez, quedarían como sigue:



11 Reacciones de precipitación

- Razona si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas.
 - La disolución de un sólido iónico es un proceso exotérmico.
 - La disolución de un sólido iónico es un proceso espontáneo siempre.
 - La solubilidad depende de la temperatura.

- Explica por qué el bromuro de potasio se disuelve en agua y no en tetracloruro de carbono.

- Se disuelven completamente $7 \cdot 10^{-2}$ mol de cloruro de bario en 1 L de agua. Indica que concentración de iones habrá en disolución, justificando tu respuesta.
 - $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{Cl}^-] = 7 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$
 - $[\text{Ba}^{2+}] = 7 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ y $[\text{Cl}^-] = 14 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$
 - $[\text{Ba}^{2+}] = 14 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ y $[\text{Cl}^-] = 7 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

- La concentración de algunos cationes en una muestra de agua es $[\text{Ca}^{2+}] = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Al}^{3+}] = 4 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Mg}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Se quiere conseguir una precipitación del Mg^{2+} mediante adición de KOH. ¿Cómo procederías para conseguir un precipitado de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sin arrastrar el resto de los iones arriba mencionados?
 Datos. $\text{p}K_s$ del $\text{Mg}(\text{OH})_2 = 11, 15$; $\text{p}K_s$ del $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 5,0$; $\text{p}K_s$ del $\text{Al}(\text{OH})_3 = 33,5$ (todos ellos a 25°C).

- ¿Por qué el KI es soluble en agua y el AgI no?

6. Señala cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas.
- Como el cloruro de plata es una sal muy insoluble, una disolución saturada de cloruro de plata es muy concentrada.
 - En toda disolución saturada de hidróxido de magnesio se cumple que: $[Mg^{2+}]^2[OH^-] = K_s$.
 - En dicha disolución se cumple: $[Mg^{2+}][OH^-]^2 < K_s$.
 - Todos los hidróxidos insolubles se hacen más insolubles en medio alcalino.
7. Los cationes Zn^{2+} pueden ser precipitados de sus disoluciones haciendo burbujear sulfuro de hidrógeno gas, puesto que el sulfuro de cinc es una sal muy insoluble ($K_s = 1,3 \cdot 10^{-23}$). Por otra parte, dichos iones pueden formar un complejo de fórmula $Zn(CN)_4^{2-}$ con los aniones cianuro (CN^-), siendo $K_i = 2 \cdot 10^{-17}$ la constante de inestabilidad de dicho complejo.
- Formula las reacciones de precipitación del sulfuro de cinc y de formación del complejo, y escribe las expresiones matemáticas de su producto de solubilidad y de su constante de inestabilidad, respectivamente.
 - Si después de precipitar el sulfuro de cinc se adiciona sulfuro de sodio (soluble en agua), ¿aumenta o disminuye la solubilidad del primero? Razona la respuesta.
 - Si después de precipitar el sulfuro de cinc se adiciona cianuro de sodio (soluble en agua), ¿aumenta o disminuye la solubilidad del primero? Justifica la respuesta.
8. Calcula la cantidad de cloruro de plata que puede disolverse a 25 °C en 2 L de una disolución 10 mol L⁻¹ de iones Cl⁻. A dicha temperatura, el producto de solubilidad del cloruro de plata es $1,8 \cdot 10^{-10}$ y la constante de inestabilidad del complejo $AgCl_2^-$ es $9 \cdot 10^{-6}$.

Solucionario

1. Las afirmaciones son:

- falsa. En general es un proceso endotérmico ($\Delta H > 0$), pues hay que aportar energía para vencer las fuerzas de cohesión tan grandes que existen entre los iones en la red cristalina. Dicha energía proviene de la energía de solvatación de los iones al interactuar estos con las moléculas de disolvente. Solo cuando la energía de solvatación supera la de la red cristalina el proceso será exotérmico (situación menos común).
- falsa. Es un proceso que depende de la energía libre de Gibbs que, a su vez, depende del balance neto entre los términos entrópico y entálpico ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). Si $\Delta G < 0$, será espontánea (si $\Delta S > 0$, la espontaneidad se verá favorecida; en la mayoría de los casos, no siempre, $\Delta H > 0$, lo que se opone a la espontaneidad, por lo que en estas circunstancias el resultado dependerá de los valores de entalpía, entropía y temperatura).
- verdadera. Tanto si el proceso es endotérmico como exotérmico, el equilibrio se ve influido por el aumento o la disminución de temperatura de acuerdo con el principio de Le Châtelier. Como en la mayoría de los casos $\Delta H > 0$, un aumento de temperatura incrementa la solubilidad del compuesto.

2. El bromuro de potasio (KBr) es un sólido iónico. Los disolventes polares como el agua son capaces de interactuar con los iones que forman la red cristalina, los solvatan y separan de la estructura. Sin embargo, las moléculas de tetracloruro de carbono (CCl_4) son apolares y no pueden interactuar con los iones.

3. El cloruro de bario es un compuesto iónico cuyo equilibrio de solubilidad viene dado por:



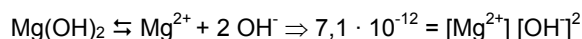
Si se disuelve todo, resulta:

	BaCl ₂	Ba ²⁺	Cl ⁻
Concentración inicial (mol L ⁻¹)	x	0	0
Concentración final (mol L ⁻¹)	0	x	2x

La concentración de iones cloruro es el doble que la del catión bario debido a la relación estequiométrica. Por tanto, la respuesta correcta es la b).

4. A partir del producto de solubilidad del $\text{Mg}(\text{OH})_2$, calculamos la concentración de $(\text{OH})^-$ necesaria para su precipitación:

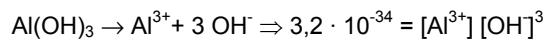
$$pK_s \text{ del } \text{Mg}(\text{OH})_2 = 11,15 \rightarrow K_s \text{ Mg}(\text{OH})_2 = 7,1 \cdot 10^{-12}$$



$$[\text{Mg}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \rightarrow [\text{OH}] = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \rightarrow \text{pOH} = 5$$

Con esta concentración de OH^- precipita el catión Mg^{2+} a $\text{pH} = 9$. Comprobamos el resto de los iones:

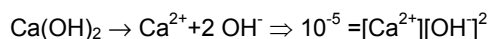
– Para el Al^{3+} : $pK_s \text{ del } \text{Al}(\text{OH})_3 = 33,5 \rightarrow K_s \text{ del } \text{Al}(\text{OH})_3 = 3,2 \cdot 10^{-34}$. Para su equilibrio de solubilidad:



$$[\text{Al}^{3+}] = 4 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \rightarrow [\text{OH}] = 9,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

Por tanto, el Al^{3+} precipitaría mucho antes, a $\text{pH} = 5$ (si no lo retiramos habría mezcla).

– Para el Ca^{2+} : $pK_s \text{ del } \text{Ca}(\text{OH})_2 = 5,0 \rightarrow K_s \text{ del } \text{Ca}(\text{OH})_2 = 10^{-5}$. Para su equilibrio de solubilidad:



$$[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \rightarrow [\text{OH}] = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

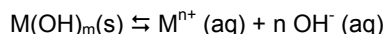
Por tanto, el Ca^{2+} precipitaría después, a $\text{pH} = 12,5$.

Tendríamos que ir añadiendo poco a poco la potasa y al mismo tiempo controlar el pH: cuando el $\text{pH} > 5$, el $\text{Al}(\text{OH})_3$ precipita; lo retiramos por filtración (a pH algo superior para asegurarnos de que no queda nada); continuamos añadiendo potasa hasta superar el $\text{pH} = 9$ y retiramos el $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Por último, cuando el $\text{pH} > 12,5$, recogeremos el $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

5. El KI se disocia $\text{KI} \rightarrow \text{K}^+ + \text{I}^-$, mientras que el AgI lo haría $\text{AgI} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{I}^-$. La diferencia está en los cationes. El K^+ es un catión mayor que el catión Ag^+ y, como la carga de ambos es la misma, la consecuencia es una densidad de carga mayor en el catión plata. En la estructura del AgI, por tanto, las fuerzas de cohesión en la red serán mayores y la solvatación no aporta la suficiente energía para romper la red cristalina.

6. Las afirmaciones son:

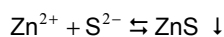
- a) falsa. Precisamente, como el cloruro de plata es una sal muy insoluble, una disolución saturada de cloruro de plata es muy diluida.
- b) falsa. La relación que se cumple es $[Mg^{2+}][OH^-]^2 = K_s$.
- c) falsa, por la misma razón apuntada en el apartado b).
- d) verdadera. Un hidróxido cualquiera en disolución se disocia como:



En medio alcalino, al aumentar la concentración de aniones OH^- el equilibrio anterior se desplaza hacia la izquierda y, en consecuencia, la solubilidad disminuye.

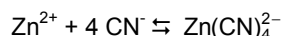
7. Haciendo las operaciones indicadas:

a) Precipitación del sulfuro de cinc:



$$K_s = [Zn^{2+}][S^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-23}$$

Formación del complejo $Zn(CN)_4^{2-}$:



$$K_i = \frac{[Zn^{2+}][CN^-]^4}{[Zn(CN)_4^{2-}]} = 2 \cdot 10^{-17}$$

- b) Al añadir a la disolución sulfuro de sodio, este se disocia y provoca un aumento de la concentración de anión sulfuro (efecto ion común), lo que hace que el equilibrio de solubilidad se desplace hacia la derecha y se precipite más sulfuro de cinc. Por tanto, la solubilidad del ZnS disminuye.
- c) Al adicionar cianuro de sodio, aumenta la concentración del anión CN^- y el equilibrio de formación del ion complejo se desplaza a la derecha, solubilizándose más cantidad del precipitado. La solubilidad del ZnS aumenta.

8. Si consideramos los dos equilibrios, el de precipitación del cloruro de plata y el de disociación del complejo, tenemos:

$$[Ag^+][Cl^-] = K_s = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$K_i = \frac{[Ag^+][Cl^-]^2}{[AgCl_2^-]} = 9 \cdot 10^{-6}$$

De ambas ecuaciones se obtiene:

$$\frac{K_s [Cl^-]}{[AgCl_2^-]} = K_i$$

Si llamamos x al número de moles de $AgCl$ que pueden disolverse en 1 L de disolución y suponemos que todo el cloruro de plata pasará a formar el complejo, resulta:

$$x = [AgCl_2^-] = \frac{K_s [Cl^-]}{K_i} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10} \cdot 10}{9 \cdot 10^{-6}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

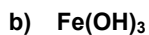
En 2 L de la disolución de clorhídrico se pueden disolver:

$$2(L) \cdot \frac{2 \cdot 10^{-4} (\text{mol AgCl})}{1(L)} \cdot \frac{143,323 (\text{g AgCl})}{1 (\text{mol AgCl})} = 0,0573 \text{ g AgCl}$$

11 Reacciones de precipitación

EJERCICIOS PROPUESTOS

11.1 Escribe la expresión del K_s para las siguientes sales insolubles:



a) $K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$

b) $K_s = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$

11.2 La solubilidad del yoduro de plata, AgI , es $1,22 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, a 25°C . Calcula el K_s para el AgI a esta temperatura.

Si llamamos s a la solubilidad molar del AgI en agua pura, de acuerdo con la estequiometría del equilibrio de disolución, tenemos:

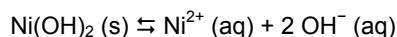
	$\text{AgI}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$		
Concentración inicial [] ₀	-	0	0
Cambio en la concentración Δ []	-	+s	+s
Concentración en el equilibrio [] _{eq}	-	s	s

Al aplicar estos valores en la expresión del producto de solubilidad (K_s), resulta:

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = (s)(s) = s^2 = (1,22 \cdot 10^{-8})^2 = 1,49 \cdot 10^{-16}$$

11.3 El K_s del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ es $1,6 \cdot 10^{-14}$. Si una disolución contiene $[\text{Ni}^{2+}] = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$ y vamos aumentando el pH, sin cambiar la concentración de Ni^{2+} , ¿a qué valor del pH comienza a precipitar el $\text{Ni}(\text{OH})_2$?

La ecuación del equilibrio heterogéneo de solubilidad del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en agua es:



La constante del producto de solubilidad (K_s) viene dada por la expresión:

$$K_s = [\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

El $\text{Ni}(\text{OH})_2$ comenzará a precipitar cuando el producto iónico sea igual al producto de solubilidad:

$$Q_s = [\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = K_s$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Ni}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1,6 \cdot 10^{-14}}{0,010}} = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

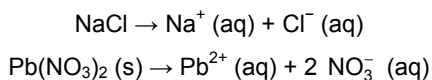
Por tanto, el valor del pH cuando comienza la precipitación es:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = -\log \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,3 \cdot 10^{-6}} = 8,11$$

11.4 Se prepara una disolución disolviendo 0,020 mol de NaCl y 0,15 mol de Pb(NO₃)₂ en 1 litro de agua. Predice si se formará o no un precipitado de PbCl₂.

Dato. K_s del PbCl₂ es 1,7 · 10⁻⁵

Teniendo en cuenta las disociaciones totales de las sales solubles dadas:



Un mol de NaCl produce un mol de iones Cl⁻, y un mol de Pb(NO₃)₂ origina un mol de Pb²⁺. Las concentraciones de Pb²⁺ y Cl⁻ en la mezcla formada son, inicialmente,

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{0,15 \text{ (mol)}}{1 \text{ (L)}} = 0,15 \text{ mol L}^{-1}; [\text{Cl}^-] = \frac{0,020 \text{ (mol)}}{1 \text{ (L)}} = 0,020 \text{ mol L}^{-1}$$

Teniendo en cuenta el equilibrio de solubilidad del PbCl₂, PbCl₂ (s) ⇌ Pb²⁺ (aq) + 2 Cl⁻ (aq),

el valor del producto iónico en la mezcla recién formada es:

$$Q_s = [\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 = (0,15 \text{ mol L}^{-1}) (0,020 \text{ mol L}^{-1})^2 = 6,0 \cdot 10^{-5} > K_s = 1,7 \cdot 10^{-5}$$

Dado que el producto iónico es mayor que el valor del producto de solubilidad (K_s), sí se formará precipitado de PbCl₂, lo que reducirá el valor de Q_s, hasta que, finalmente, sea igual al K_s.

11.5 Calcula la solubilidad del cloruro de plata, AgCl, en una disolución 0,02 mol L⁻¹ de nitrato de plata, AgNO₃.

El AgNO₃ es una sal soluble que se disocia totalmente: AgNO₃ (aq) → Ag⁺ (aq) + NO₃⁻ (aq)

Por tanto, la concentración de Ag⁺ procedente del AgNO₃ es 0,02 mol L⁻¹. Si designamos s a la solubilidad molar del AgCl en una disolución 0,02 mol L⁻¹ de AgNO₃, tenemos:

	AgCl (s)	⇌	Ag ⁺ (aq)	+	Cl ⁻ (aq)
Concentración inicial [] ₀	-		0,02		0
Cambio en la concentración Δ []	-		+s		+s
Concentración en el equilibrio [] _{eq}	-		0,02 + s		s

Al aplicar estos valores en la expresión del producto de solubilidad (K_s) y despejar s, obtenemos:

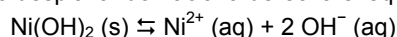
$$K_s = 1,8 \cdot 10^{-10} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = (0,02 + s) s \approx (0,02) s \Rightarrow s = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{0,02} = 9,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

11.6 Indica para cuáles de las siguientes sales, la solubilidad aumenta al disminuir el pH:

- Ni(OH)₂.
- AgCl.
- CaCO₃.

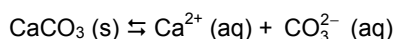
Para la resolución del ejercicio hay que tener en cuenta que la solubilidad de una sal poco soluble que contiene un anión básico se hace mayor al aumentar la concentración de iones hidronio, es decir, al disminuir el pH.

a) La solubilidad del Ni(OH)₂ aumenta al disminuir el pH, dado que el anión OH⁻ es una base fuerte que reacciona con los iones hidronio desplazando hacia la derecha el equilibrio de solubilidad:



b) El ion cloruro (Cl⁻) no tiene carácter básico, ya que es la base conjugada de un ácido fuerte (el ácido clorhídrico [HCl]). En consecuencia, el pH prácticamente no afecta a la solubilidad del AgCl.

c) La solubilidad del CaCO₃ aumenta al disminuir el pH, dado que el anión CO₃²⁻ es una base (la base conjugada del hidrógeno carbonato [HCO₃⁻] un ácido muy débil) y, en consecuencia, reacciona con los iones hidronio desplazando el equilibrio de solubilidad hacia la derecha:



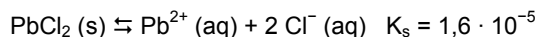
11.7 Explica cómo se puede preparar nitrato de magnesio comenzando con cloruro de magnesio puro.

Se disuelve cloruro de magnesio (MgCl_2) en agua pura y se añade nitrato de plata (AgNO_3) para precipitar todo el ion cloruro como cloruro de plata (AgCl). Se filtra el sólido para separarlo de la disolución. Se evapora el agua de la disolución filtrada para dejar nitrato de magnesio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) sólido.

11.8 Se añade HCl a una disolución que contiene $0,020 \text{ mol L}^{-1}$ de Pb^{2+} y $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ de Ag^+ . Determine la $[\text{Cl}^-]$ a partir de la cual precipita cada ion.

Datos. $K_s \text{ PbCl}_2 = 1,6 \cdot 10^{-5}$; $K_s \text{ AgCl} = 1,7 \cdot 10^{-10}$.

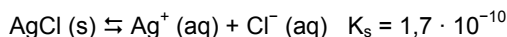
El equilibrio de solubilidad para el PbCl_2 es:



La disolución estará saturada cuando Q_s iguale al valor de K_s . La concentración de Cl^- necesaria para ello es:

$$Q_s = [\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 = K_s \Rightarrow [\text{Cl}^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Pb}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{0,020}} = 0,028 \text{ mol L}^{-1}$$

Por tanto, se requiere $[\text{Cl}^-] > 0,028 \text{ mol L}^{-1}$ para que empiece a precipitar PbCl_2 . Análogamente, la concentración de Cl^- necesaria para que la disolución esté saturada de AgCl , resulta:



$$Q_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = K_s \Rightarrow [\text{Cl}^-] = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{0,010} = 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

Precipita primero, pues, el AgCl , cuando la concentración de Cl^- supera el valor de $1,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. El PbCl_2 precipita a partir de una concentración de Cl^- de $0,028 \text{ mol L}^{-1}$.

11.9 Dispones de una disolución que solo puede contener los cationes Ag^+ , Cu^{2+} y Zn^{2+} . ¿Qué harías para descubrir cuáles de estos iones contiene?

Primero añadimos HCl 6 mol L^{-1} ; si se forma un precipitado debe ser AgCl (de color blanco), lo que confirmaría la presencia de Ag^+ . Entonces, después de filtrar el AgCl (si lo hubiere), se satura la disolución con H_2S , manteniendo la concentración de iones hidronio en torno a $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Si está presente el ion Cu^{2+} , deberá precipitar como CuS , que es insoluble incluso en un medio muy ácido.

Finalmente, se filtra el posible precipitado de CuS y se ajusta el pH a 9, saturando, de nuevo, con H_2S ; si hay Zn^{2+} , precipitará como ZnS (insoluble en un medio básico, pero soluble en un medio ácido).

11.10 Describe una prueba sencilla que permita distinguir entre AgNO_3 y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, identificando los diferentes cationes.

Como ambas sales son solubles, se disuelve la muestra dada en agua y se añade HCl 6 mol L^{-1} . Si se trata de AgNO_3 , se formará un precipitado blanco de AgCl . Si este no se formara, se trataría de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

11.11 Utilizando el dato de la constante de formación del ion complejo $[AgCl_2]^-$ de la tabla, calcula la solubilidad molar del $AgCl$ ($K_s = 1,7 \cdot 10^{-10}$) en una disolución $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ de $NaCl$ y compárala con el valor en agua pura.

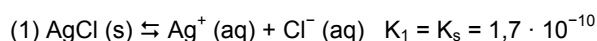
Si llamamos s a la solubilidad molar del $AgCl$ en agua pura, de acuerdo con la estequiometría del equilibrio de disolución, se tiene:

	$AgCl (s) \rightleftharpoons Ag^+ (aq) + Cl^- (aq)$		
Concentración inicial [] ₀	-	0	0
Cambio en la concentración Δ []	-	+s	+s
Concentración en el equilibrio [] _{eq}	-	s	s

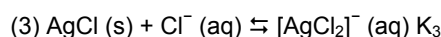
Si aplicamos estos valores en la expresión del producto de solubilidad (K_s), obtenemos:

$$K_s = [Ag^+][Cl^-] = (s)(s) = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Las ecuaciones de los equilibrios de solubilidad del $AgCl$ y de formación del ion complejo $[AgCl_2]^-$ son:



Al sumar las dos ecuaciones anteriores, obtenemos la siguiente ecuación global:



La constante de equilibrio (K_{c3}) de esta reacción global es:

$$K_3 = \left\{ \frac{[AgCl_2]^-}{[Cl^-]} \right\}_{eq} = \left\{ \frac{[AgCl_2]^-}{[Ag^+][Cl^-]} \right\}_{eq} \{ [Ag^+][Cl^-] \}_{eq} = K_f K_s$$

$$K_3 = K_f K_s = (1,7 \cdot 10^5) (1,7 \cdot 10^{-10}) = 2,9 \cdot 10^{-5}$$

El valor de la K_c se podría haber obtenido aplicando la regla de los equilibrios múltiples. Dado que la ecuación global es igual a la suma de las ecuaciones (1) y (2), su constante de equilibrio es igual al producto de las constantes de equilibrio de las reacciones (1) y (2):

$$ec (3) = ec (1) + ec (2) \Rightarrow K_3 = K_1 K_2 = K_f K_s$$

El $NaCl$ es una sal soluble que se ioniza totalmente, de manera que una disolución $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ de $NaCl$ contiene $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ de iones Na^+ y $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ de iones Cl^- . Si llamamos x a la solubilidad molar del $AgCl$ en la disolución dada, de acuerdo con la estequiometría del equilibrio de la reacción global, tenemos:

	$AgCl (s) + Cl^- (aq) \rightleftharpoons [AgCl_2]^- (aq)$		
Concentración inicial [] ₀	-	1,00	0
Cambio en la concentración Δ []	-	-x	+x
Concentración en el equilibrio [] _{eq}	-	1,00 - x	x

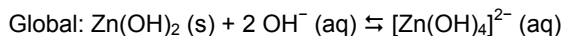
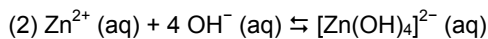
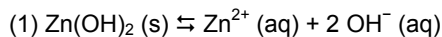
Al aplicar estos valores en la expresión de la constante de equilibrio, obtenemos:

$$K_c = \left\{ \frac{[AgCl_2]^-}{[Cl^-]} \right\}_{eq} = \frac{x}{(1,00 - x)} = 2,9 \cdot 10^{-5}$$

Resolviendo esta ecuación de primer grado en x , se obtiene $x = 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. (Dado el pequeño valor de K_c , se puede despreciar x frente a 1,00). Es decir, se disuelven $2,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ de $AgCl$ en 1 L de disolución $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ de $NaCl$ (aq).

- 11.12 El hidróxido de cinc es muy insoluble en agua, como prueba su valor de K_s ($4,5 \cdot 10^{-17}$). Consultando la tabla de equilibrios de formación de iones complejos, explica por qué el $Zn(OH)_2$ se disuelve en disoluciones básicas con valores altos de pH.**

El hidróxido de cinc, a pesar de ser muy insoluble ($K_s = 4,5 \cdot 10^{-17}$), se disuelve en disoluciones básicas, debido a la formación del ion complejo $[Zn(OH)_4]^{2-}$ (aq). El proceso puede verse como la suma de dos reacciones: el equilibrio de solubilidad del $Zn(OH)_2$, y la interacción ácido-base de Lewis entre el ion Zn^{2+} y los iones OH^- :

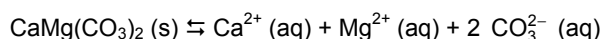


De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el aumento que se produce en la concentración de iones OH^- al subir el pH desplaza el equilibrio global hacia la derecha, lo que supone la disolución del $Zn(OH)_2$ sólido para formar $[Zn(OH)_4]^{2-}$ (aq). Debido al valor tan alto de la K_f del complejo $[Zn(OH)_4]^{2-}$, la reacción (2) está muy desplazada hacia la derecha. La gran estabilidad del ion $[Zn(OH)_4]^{2-}$ es la fuerza impulsora de la disolución del $Zn(OH)_2$.

EJERCICIOS Y PROBLEMAS

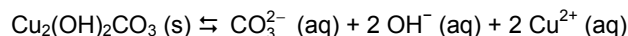
SOLUBILIDAD. PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

- 11.13 La dolomita, $CaMg(CO_3)_2$, es un carbonato natural importante. Escribe la ecuación química y la expresión del producto de solubilidad para su disolución en agua.**



$$K_s = [Ca^{2+}][Mg^{2+}][CO_3^{2-}]^2$$

- 11.14 La hermosa pátina superficial verde que se forma en los tejados de cobre es un carbonato básico de cobre, $Cu_2(OH)_2CO_3$. Escribe la ecuación química y la expresión del producto de solubilidad para la disolución de dicho compuesto en agua.**



$$K_s = [CO_3^{2-}][OH^-]^2 [Cu^{2+}]^2$$

- 11.15 Los papiros egipcios revelan que el sulfuro de antimonio, que se encuentra en la naturaleza en forma del mineral estibnita, se utilizaba hace más de 3000 años para tratar la fiebre y enfermedades de la piel. Si la expresión del producto de solubilidad para el sulfuro de antimonio es $K_s = [Sb^{3+}]^2[S^{2-}]^3$,**

a) ¿Cuál es la fórmula de esta sal?

b) Escribe la expresión que relaciona el K_s con la solubilidad molar, s , del sulfuro de antimonio.

a) La fórmula unidad del sulfuro de antimonio contiene dos iones Sb^{3+} y tres iones S^{2-} . Por tanto, la fórmula de esta sal es Sb_2S_3 .

b) Si llamamos s a la solubilidad molar del Sb_2S_3 en agua pura, de acuerdo con la estequiometría del equilibrio de disolución, tenemos:

	$Sb_2S_3 (s) \rightleftharpoons 2 Sb^{3+} (aq) + 3 S^{2-} (aq)$
Concentración inicial [] ₀	- 0 0
Cambio en la concentración Δ []	- +2s +3s
Concentración en el equilibrio [] _{eq}	- 2s 3s

Al aplicar estos valores en la expresión del producto de solubilidad (K_s), obtenemos:

$$K_s = [Sb^{3+}]^2 [S^{2-}]^3 = (2s)^2 (3s)^3 = 108 s^5$$

11.16 Las piedras que se forman en el riñón son, en general, sales insolubles de calcio o magnesio, tales como CaC_2O_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ o MgNH_4PO_4 . Deduce para cada una de estas sales la relación entre la solubilidad molar en agua pura, s , y el producto de solubilidad, K_s .

Si llamamos s a la solubilidad molar de la sal correspondiente en agua pura, de acuerdo con la estequiometría de los equilibrios de disolución, tenemos:

	$\text{CaC}_2\text{O}_4 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} (\text{aq}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} (\text{aq})$		
Concentración inicial [] ₀	-	0	0
Cambio en la concentración Δ []	-	+s	+s
Concentración en el equilibrio [] _{eq}	-	s	s

	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{s}) \rightleftharpoons 3 \text{Ca}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{PO}_4^{3-} (\text{aq})$		
Concentración inicial [] ₀	-	0	0
Cambio en la concentración Δ []	-	+3s	+2s
Concentración en el equilibrio [] _{eq}	-	3s	2s

	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} (\text{aq}) + \text{NH}_4^+ (\text{aq}) + \text{PO}_4^{3-} (\text{aq})$			
Concentración inicial [] ₀	-	0	0	0
Cambio en la concentración Δ []	-	+s	+s	+s
Concentración en el equilibrio [] _{eq}	-	s	s	s

Para el $\text{CaC}_2\text{O}_4 (\text{s})$: $K_s = [\text{Ca}^{2+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = (s) (s) = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_s}$

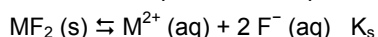
Para el $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{s})$: $K_s = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3s)^3 (2s)^2 = 108 s^5 \Rightarrow s = \sqrt[5]{\frac{K_s}{108}}$

Para el $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 (\text{s})$: $K_s = [\text{Mg}^{2+}] [\text{NH}_4^+] [\text{PO}_4^{3-}] = (s) (s) (s) = s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{K_s}$

11.17 Los cationes de los metales alcalinotérreos Mg^{2+} , Ca^{2+} y Ba^{2+} pueden precipitarse como fluoruros. Si se tiene una disolución que es $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ en cada uno de estos iones y se va añadiendo lentamente KF , ¿en qué orden se espera que precipiten los fluoruros de dichos metales?

Datos. $K_s \text{ MgF}_2 = 6,6 \cdot 10^{-9}$; $K_s \text{ CaF}_2 = 3,9 \cdot 10^{-11}$; y $K_s \text{ BaF}_2 = 1,7 \cdot 10^{-6}$.

Como todos los cationes tienen la misma carga, si designamos genéricamente M^{2+} a los cationes disueltos de un metal alcalinotérreo, el equilibrio de solubilidad para el correspondiente fluoruro, MF_2 , es:



La disolución estará saturada cuando Q_s iguale al valor del K_s . La concentración de F^- necesaria para ello es:

$$Q_s = [\text{M}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = K_s \Rightarrow [\text{F}^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{M}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{K_s}{0,015}}$$

Por tanto, se requiere que $[\text{F}^-] > \sqrt{\frac{K_s}{0,015}}$ para que empiece a precipitar el fluoruro MF_2 . En consecuencia, la concentración a la que empieza la precipitación es proporcional a la raíz cuadrada del producto de solubilidad (K_s). Cuanto menor sea este, antes comenzará a precipitar el correspondiente fluoruro. Comparando los valores dados del K_s , el primero que precipita es el CaF_2 , seguido del MgF_2 . El BaF_2 , dado que tiene el producto de solubilidad (K_s) más alto, es el último en precipitar.

Es importante advertir que el orden de los valores del K_s determina, unívocamente, el orden de precipitación solo si las sales tienen fórmulas con la misma estequiometría.

11.18 Una dosis de 500 mg de cloruro de mercurio (II), HgCl_2 , es letal, mientras que esa misma cantidad de cloruro de mercurio (I), Hg_2Cl_2 , es relativamente inocua. Dado que los iones Hg^{2+} y Hg_2^{2+} son ambos muy tóxicos, ¿cómo se explica la diferencia?

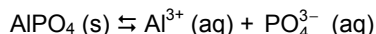
El Hg_2Cl_2 es muy insoluble en agua, de modo que solo una cantidad muy pequeña de iones Hg_2^{2+} se encuentran disueltos, en forma de iones $\text{Hg}_2^{2+} (\text{aq})$ de tal forma que puedan ser absorbidos por el organismo. Por otra parte, el HgCl_2 es mucho más soluble, de manera que la concentración de iones $\text{Hg}^{2+} (\text{aq})$ disueltos es suficientemente alta como para resultar letal.

CÁLCULO DE LA SOLUBILIDAD. EFECTO DEL IÓN COMÚN

11.19 Los antiácidos que contienen Al^{3+} pueden disminuir la concentración de iones fosfato en el cuerpo, debido a la formación de fosfato de aluminio, AlPO_4 , una sal insoluble cuyo K_s vale $1,3 \cdot 10^{-20}$.

- Escribe la ecuación correspondiente al equilibrio de disolución del AlPO_4 en agua.
- Calcula la solubilidad molar de esta sal en agua pura.

a)



b) Si llamamos s a la solubilidad molar del AlPO_4 en agua pura, de acuerdo con la estequiometría del equilibrio de disolución, se tiene:

	$\text{AlPO}_4 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} (\text{aq}) + \text{PO}_4^{3-} (\text{aq})$		
Concentración inicial [] ₀	-	0	0
Cambio en la concentración Δ []	-	+s	+s
Concentración en el equilibrio [] _{eq}	-	s	s

Al aplicar estos valores en la expresión del producto de solubilidad (K_s), tenemos:

$$K_s = [\text{Al}^{3+}] [\text{PO}_4^{3-}] = (s)(s) = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,3 \cdot 10^{-20}} = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

11.20 Debido a su opacidad a los rayos X, la suspensión de $\text{BaSO}_4 (\text{s})$ se emplea de forma habitual en el análisis por rayos X del tracto intestinal.

- ¿Qué cantidad de $\text{Ba}^{2+} (\text{aq})$ contienen 200 mL de una disolución saturada de BaSO_4 ?
- El catión Ba^{2+} es bastante tóxico. ¿Por qué se usa entonces BaSO_4 en el análisis por rayos X?
- ¿Se podría utilizar $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ en lugar de BaSO_4 ?

Dato. $K_s = 1,1 \cdot 10^{-10}$

a) Si llamamos s a la solubilidad molar del BaSO_4 en agua pura, de acuerdo con la estequiometría del equilibrio de disolución, tenemos:

	$\text{BaSO}_4 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} (\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$		
Concentración inicial [] ₀	-	0	0
Cambio en la concentración Δ []	-	+s	+s
Concentración en el equilibrio [] _{eq}	-	s	s

Al aplicar estos valores en la expresión del producto de solubilidad (K_s), tenemos:

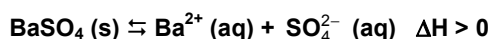
$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = (s)(s) = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

En una disolución saturada, la concentración es igual a la solubilidad. Por tanto, la cantidad de iones bario en 200 mL de disolución saturada es:

$$0,200 \text{ (L)} \cdot \frac{1,0 \cdot 10^{-5} \text{ (mol Ba}^{2+}\text{)}}{1 \text{ (L)}} \cdot \frac{137,33 \text{ (g Ba}^{2+}\text{)}}{1 \text{ (mol Ba}^{2+}\text{)}} = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ g Ba}^{2+}$$

- Debido a la baja solubilidad del BaSO_4 , la cantidad de bario disuelto en forma de $\text{Ba}^{2+} (\text{aq})$, asimilable por el organismo, es muy pequeña.
- No sería posible utilizar $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ en lugar de BaSO_4 , debido a que el primero, como todos los nitratos, es muy soluble y, por tanto, si se suministrara, la cantidad de Ba^{2+} absorbida por el organismo sería letal.

11.21 En el caso de que un paciente sea ligeramente alérgico al $\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$, ¿cuál de los siguientes métodos se emplearía para disminuir la concentración de $\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$ y reducir los efectos de la alergia cuando el paciente tenga que ingerir la suspensión de BaSO_4 para un análisis de rayos X?



- a) Calentar la disolución saturada.
 - b) Añadir sulfato de sodio, Na_2SO_4 .
 - c) Añadir más BaSO_4 .
- a) De acuerdo con el principio de Le Châtelier, un aumento de la temperatura desplaza el equilibrio hacia la derecha, ya que en ese sentido la reacción es endotérmica ($\Delta H > 0$), de modo que se absorbe calor, lo que contrarresta, parcialmente, el aumento de la temperatura. Por tanto, al calentar la disolución, aumenta la solubilidad. Dado que la temperatura no puede aumentarse mucho (debido a que el paciente tiene que ingerirla y, además, el agua hierve a 100°C), el aumento de solubilidad que se produce cuando se calienta algo la disolución no es significativo.
- b) El Na_2SO_4 es una sal soluble que se disocia en agua dando iones Na^+ e iones SO_4^{2-} . En consecuencia, su adición, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, desplaza el equilibrio de solubilidad hacia la izquierda, ya que en ese sentido se consumen iones sulfato para formar BaSO_4 , lo que contrarresta parcialmente la aportación del Na_2SO_4 de iones SO_4^{2-} . Por tanto, al añadir Na_2SO_4 , disminuye la solubilidad del BaSO_4 por efecto del ion común.
- c) La solubilidad de una sal no depende de la cantidad de la misma. De forma que, mientras haya algo de sulfato de bario (BaSO_4) sólido, la cantidad disuelta no varía aunque se añada más BaSO_4 : toda la cantidad que se añade, si la disolución está ya saturada, quedará sin disolverse en el fondo.

En definitiva, para disminuir la concentración de $\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$ de las medidas propuestas, solo la adición de Na_2SO_4 resulta efectiva.

11.22 La máxima concentración permitida de iones Pb^{2+} en el agua potable es de 0,05 ppm (es decir, 0,05 g de Pb^{2+} en un millón de gramos de agua). Si el agua de un pozo subterráneo estuviera en equilibrio con el mineral anglesita, PbSO_4 ($K_2 = 1,6 \cdot 10^{-8}$), ¿se rebasaría la cantidad impuesta por esta norma?

La máxima concentración permitida de iones Pb^{2+} , expresada en mol L^{-1} , es:

$$\frac{0,05 \text{ (g Pb}^{2+})}{10^3 \text{ (kg agua)}} \cdot \frac{1 \text{ (kg agua)}}{1 \text{ (L agua)}} \cdot \frac{1 \text{ (mol Pb}^{2+})}{207,19 \text{ (g Pb}^{2+})} = 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

Si llamamos s a la solubilidad molar del PbSO_4 en agua pura, de acuerdo con la estequiometría del equilibrio de disolución, tenemos:

	$\text{PbSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$		
Concentración inicial [] ₀	–	0	0
Cambio en la concentración Δ []	–	+s	+s
Concentración en el equilibrio [] _{eq}	–	s	s

Al aplicar estos valores en la expresión del producto de solubilidad (K_s), obtenemos:

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (s)(s) = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-8}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Por tanto, el agua de un pozo con una disolución saturada de PbSO_4 tendría una concentración de iones Pb^{2+} igual a $1,3 \cdot 10^{-4}$, superior a la cantidad límite permitida.

Solucionario

11.23 El agua que contiene iones Ca^{2+} y Mg^{2+} se conoce como agua dura y no es adecuada para el consumo doméstico. Una manera de “ablandar” el agua dura es añadir sosa ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

a) Sabiendo que la solubilidad molar del CaCO_3 en agua pura es $9,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, calcula su solubilidad molar en una disolución $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2CO_3 .

b) ¿Por qué no se pueden eliminar los iones magnesio por este método?

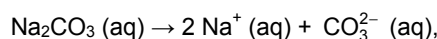
a) En primer lugar, determinaremos el valor del producto de solubilidad (K_s) del carbonato de calcio (CaCO_3). Si llamamos s a la solubilidad molar del CaCO_3 en agua pura, de acuerdo con la estequiometría del equilibrio de disolución, tenemos:

	$\text{CaCO}_3 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} (\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-} (\text{aq})$		
Concentración inicial [] ₀	-	0	0
Cambio en la concentración Δ []	-	+s	+s
Concentración en el equilibrio [] _{eq}	-	s	s

Al aplicar estos valores en la expresión del producto de solubilidad (K_s), obtenemos:

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = (s)(s) = s^2 = (9,3 \cdot 10^{-5})^2 = 8,7 \cdot 10^{-9}$$

Puesto que el Na_2CO_3 es una sal soluble que se disocia totalmente:



la concentración de CO_3^{2-} procedente del Na_2CO_3 es $0,050 \text{ mol L}^{-1}$. Si llamamos s' a la solubilidad del CaCO_3 en una disolución de $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2CO_3 , tenemos:

	$\text{CaCO}_3 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} (\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-} (\text{aq})$		
Concentración inicial [] ₀	-	0	0,050
Cambio en la concentración Δ []	-	+s'	+s'
Concentración en el equilibrio [] _{eq}	-	s'	0,050 + s'

Al aplicar estos valores en la expresión del producto de solubilidad (K_s), cuyo valor sigue siendo el mismo (ya que no varía la temperatura) y despejar, obtenemos:

$$K_s = 8,7 \cdot 10^{-9} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = s' (0,050 + s') \approx s' (0,050) \Rightarrow s' = \frac{8,7 \cdot 10^{-9}}{0,050} = 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

b) Porque el MgCO_3 , cuyo $K_s = 4,0 \cdot 10^{-5}$, es mucho más soluble que el CaCO_3 ($K_s = 8,7 \cdot 10^{-7}$).

11.24 Una disolución está saturada con palmitato de magnesio, $\text{Mg}(\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2)_2$, un componente del cerco de las bañeras, a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. ¿Cuántos miligramos de palmitato de magnesio precipitarán en 525 mL de esta disolución cuando se enfría a $25 \text{ }^\circ\text{C}$? Para el palmitato de magnesio, $K_s = 4,8 \cdot 10^{-12}$ a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ y $3,3 \cdot 10^{-12}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Si llamamos s a la solubilidad molar del BaSO_4 en agua pura, de acuerdo con la estequiometría del equilibrio de disolución, tenemos:

	$\text{Mg}(\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2)_2 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2^- (\text{aq})$		
Concentración inicial [] ₀	-	0	0
Cambio en la concentración Δ []	-	+s	+2s
Concentración en el equilibrio [] _{eq}	-	s	2s

Al aplicar estos valores en la expresión del producto de solubilidad (K_s), obtenemos:

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}] [\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2^-]^2 = (s)(2s)^2 = 4s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

Si sustituimos el valor del K_s para la temperatura correspondiente, resulta:

A 50 °C:

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{4,8 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

A 25 °C:

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{3,3 \cdot 10^{-12}}{4}} = 9,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Por tanto, una disolución saturada de palmitato de magnesio a 50 °C contiene $1,1 \cdot 10^{-4}$ mol disueltos por litro. Si se enfría a 25 °C, solo podrán disolverse $9,4 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹, de modo que precipitarán:

$$1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} - 9,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Así pues, la cantidad de palmitato de magnesio que precipitará de los 525 mL es:

$$0,525 \text{ (L)} \cdot \frac{1,6 \cdot 10^{-5} \text{ (mol Mg(C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2)_2)}{1 \text{ (L)}} \cdot \frac{535,126 \text{ (g Mg(C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2)_2)}{1 \text{ (mol Mg(C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2)_2)}} \cdot \frac{1000 \text{ (mg)}}{1 \text{ (g)}} = 4,4 \text{ mg}$$

11.25 El radio es un elemento muy escaso y altamente radiactivo. Por ello, puede ser conveniente eliminar la mayor cantidad de Ra^{2+} de una disolución. Sabiendo que la solubilidad molar del RaSO_4 en agua pura es de $6 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹, calcula la concentración de Ra^{2+} en una disolución de Na_2SO_4 cuya concentración de ion SO_4^{2-} es 1,00 mol L⁻¹.

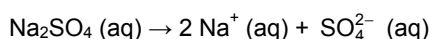
Primero determinaremos el valor del producto de solubilidad (K_s) del sulfato de radio (RaSO_4). Si llamamos s a la solubilidad molar del RaSO_4 en agua pura, de acuerdo con la estequiometría del equilibrio de disolución, tenemos:

	$\text{RaSO}_4 \text{ (s)} \rightleftharpoons \text{Ra}^{2+} \text{ (aq)} + \text{SO}_4^{2-} \text{ (aq)}$		
Concentración inicial [] ₀	-	0	0
Cambio en la concentración Δ []	-	+s	+s
Concentración en el equilibrio [] _{eq}	-	s	s

Al aplicar estos valores en la expresión del producto de solubilidad (K_s), obtenemos:

$$K_s = [\text{Ra}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = (s) (s) = s^2 = (6 \cdot 10^{-6})^2 = 3,6 \cdot 10^{-11}$$

El sulfato de sodio (Na_2SO_4) es una sal soluble que se disocia totalmente:



Por tanto, la concentración de SO_4^{2-} procedente del Na_2SO_4 es 1,00 mol L⁻¹. Si designamos s' a la solubilidad del sulfato de radio en una disolución de 1,00 mol L⁻¹ de Na_2SO_4 , tenemos:

	$\text{RaSO}_4 \text{ (s)} \rightleftharpoons \text{Ra}^{2+} \text{ (aq)} + \text{SO}_4^{2-} \text{ (aq)}$		
Concentración inicial [] ₀	-	0	1,00
Cambio en la concentración Δ []	-	+s'	+s'
Concentración en el equilibrio [] _{eq}	-	s'	1,00 + s'

Al aplicar estos valores en la expresión del producto de solubilidad (K_s), cuyo valor sigue siendo el mismo (ya que no varía la temperatura), y despejar, obtenemos:

$$K_s = 3,6 \cdot 10^{-11} = [\text{Ra}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = s' (1,00 + s') \approx s' (1,00) \Rightarrow s' = \frac{3,6 \cdot 10^{-11}}{1,00} = 3,6 \cdot 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$$

Debido al efecto del ion común, la solubilidad del RaSO_4 se ha reducido aproximadamente a la cienmilésima parte de su solubilidad en agua pura.

- 11.26** Para combatir el calentamiento global, algunos científicos han propuesto añadir compuestos de hierro (III) a regiones extensas del océano para promover el crecimiento del fitoplancton, que a su vez eliminaría CO₂ de la atmósfera gracias a la fotosíntesis. Calcula la máxima concentración de Fe³⁺ en el agua de mar, cuyo pH es 8,1, sabiendo que el K_s del Fe(OH)₃ vale 6,3 · 10⁻³⁸.

En primer lugar, tenemos que calcular la concentración de iones hidróxido en el agua del mar:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 8,1 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8,1} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{10^{-8,1}} = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

La máxima concentración de Fe³⁺ disuelta, correspondiente a una disolución saturada, se alcanza cuando el producto iónico es igual al valor del producto de solubilidad (K_s). Por tanto,

$$K_s = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 \Rightarrow [\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^3} = \frac{6,3 \cdot 10^{-38}}{(1,3 \cdot 10^{-6})^3} = 3 \cdot 10^{-20} \text{ mol L}^{-1}$$

El valor del pH limita el resultado a una sola cifra significativa.

CÁLCULO DE LA SOLUBILIDAD. EFECTO DEL IÓN COMÚN

- 11.27** La cal apagada, Ca(OH)₂, es la base más barata del mercado. Se obtiene mezclando cal viva (CaO) con agua. Cuando se ponen 4,68 g de Ca(OH)₂ en 1,00 L de agua a 25 °C, la disolución resultante tiene un pH de 12,40. Calcula el K_s del Ca(OH)₂.

Si llamamos *s* a la solubilidad molar del Ca(OH)₂ en agua pura y despreciamos los iones hidróxido procedentes de la autoionización del agua, de acuerdo con la estequiometría del equilibrio de disolución, tenemos:

	Ca(OH) ₂ (s) ⇌ Ca ²⁺ (aq) + 2 OH ⁻ (aq)		
Concentración inicial [] ₀	-	0	≈ 0
Cambio en la concentración Δ []	-	+s	+2s
Concentración en el equilibrio [] _{eq}	-	s	≈ 2s

La concentración de iones hidróxido puede obtenerse a partir del valor del pH:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14,00$$

$$\text{pOH} = 14,00 - 12,40 = 1,60$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-1,60} = 0,025 \text{ mol L}^{-1}$$

Por tanto, 2 *s* = 0,025 mol L⁻¹.

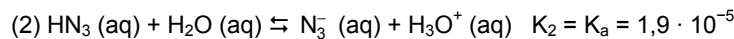
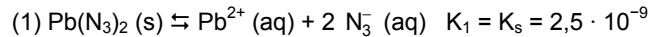
Al aplicar estos valores en la expresión del producto de solubilidad (K_s), resulta:

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = \frac{0,025}{2} (\text{mol L}^{-1}) \cdot 0,025^2 (\text{mol L}^{-1})^2 = 7,8 \cdot 10^{-6}$$

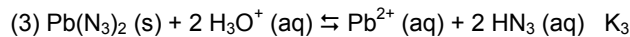
11.28 Las acidas de los metales pesados, las cuales son sales del ácido hidrazoico (HN₃), se utilizan como detonadores de explosivos. Determina la solubilidad molar de la acida de plomo, Pb(N₃)₂, en una disolución reguladora de pH = 3,00.

Datos. K_s del Pb(N₃)₂ = 2,5 · 10⁻⁹; K_a del HN₃ = 1,9 · 10⁻⁵

Las ecuaciones de los equilibrios de solubilidad de la acida del plomo Pb(N₃)₂ y de disociación del ácido hidrazoico (HN₃) son:



Si a la ecuación (1) restamos la ecuación (1) multiplicada por 2, se obtiene la ecuación global:



La constante de equilibrio (K_{c3}) de esta reacción global es:

$$K_3 = \left\{ \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{HN}_3]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \right\}_{\text{eq}} = \left\{ \frac{[\text{N}_3^-]^2[\text{Pb}^{2+}][\text{HN}_3]^2}{[\text{N}_3^-]^2[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \right\}_{\text{eq}} = \left\{ [\text{N}_3^-]^2[\text{Pb}^{2+}] \right\}_{\text{eq}} \left\{ \frac{[\text{HN}_3]}{[\text{N}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]} \right\}_{\text{eq}}^2 = \frac{K_s}{K_a^2}$$

Al aplicar los valores dados de K_s y K_a, obtenemos:

$$K_3 = \frac{K_s}{(K_a)^2} = \frac{2,5 \cdot 10^9}{(1,9 \cdot 10^5)^2} = 6,9$$

De manera alternativa, el valor de K_{c3} se podría haber obtenido aplicando las reglas de los coeficientes y la de los equilibrios múltiples:

$$E_{c3} = E_{c1} - 2 E_{c2} \Rightarrow K_3 = K_1 \cdot (K_2)^{-2} = \frac{K_s}{(K_a)^2}$$

Si llamamos s a la solubilidad molar del Pb(N₃)₂ en la disolución dada de pH = 3,00, de acuerdo con la estequiometría del equilibrio de la reacción global, tenemos:

	Pb(N ₃) ₂ (s) + 2 H ₃ O ⁺ (aq) ⇌ Pb ²⁺ (aq) + 2 HN ₃ (aq)		
Concentración inicial [] ₀	-	0	0
Cambio en la concentración Δ []	-	+s	+2s
Concentración en el equilibrio [] _{eq}	-	s	2s

Al aplicar estos valores en la expresión de la constante de equilibrio, obtenemos:

$$K_c = \left\{ \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{HN}_3]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \right\}_{\text{eq}} = \frac{(s)(2s)^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = \frac{4s^3}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 K_c}{4}}$$

A pH = 3,00, la concentración de iones hidronio es:

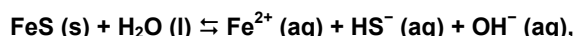
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,00} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Por tanto, la solubilidad del Pb(N₃)₂ en una disolución cuyo pH se mantiene igual a 3,00, resulta:

$$s = \sqrt[3]{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 K_c}{4}} = \sqrt[3]{\frac{(1,0 \cdot 10^{-3})^2 (6,9)}{4}} = 0,012 \text{ mol L}^{-1}$$

El resultado debe darse con dos cifras significativas.

11.29 La yema del huevo contiene 50% de agua, 34% de grasa, 16% de proteína y una pequeña cantidad de hierro en forma de iones Fe^{2+} , que dan lugar a la formación de sulfuro de hierro (II). Teniendo en cuenta el equilibrio:



cuya $K_c = 5 \cdot 10^{-19}$, calcula la solubilidad molar de FeS en una disolución saturada de H_2S y amortiguada a un pH constante de 3,0.

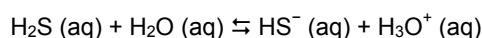
Datos. En una disolución saturada de H_2S , el valor de $[\text{H}_2\text{S}]$ se mantiene fijo en $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; K_{a1} del H_2S = $9,1 \cdot 10^{-8}$.

La concentración de iones hidróxido puede obtenerse a partir del valor del pH:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14,00 \Rightarrow \text{pOH} = 14,00 - 3,0 = 11,0$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-11,0} = 1 \cdot 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$$

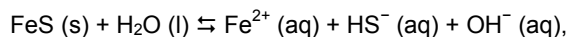
El equilibrio de la primera ionización del H_2S en agua es:



Al sustituir en la expresión de la constante de acidez (K_{a1}) del H_2S y despejar la concentración de iones HS^- en las condiciones de pH y saturación de H_2S dadas, obtenemos:

$$K_{a1} = \left\{ \frac{[\text{HS}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]} \right\}_{\text{eq}} \Rightarrow [\text{HS}^-] = \frac{[\text{H}_2\text{S}] K_{a1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{(0,1)(9,1 \cdot 10^{-8})}{10^{-3,0}} = 9 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

Para el equilibrio heterogéneo de solubilidad del FeS,



la expresión de la constante de equilibrio (K_c) viene dada por:

$$K_c = [\text{Fe}^{2+}] [\text{HS}^-] [\text{OH}^-]$$

Si despejamos la concentración de Fe^{2+} y sustituimos los valores de las otras concentraciones en la disolución dada, resulta:

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_c}{[\text{HS}^-][\text{OH}^-]} = \frac{5 \cdot 10^{-19}}{(9 \cdot 10^{-6})(1 \cdot 10^{-11})} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

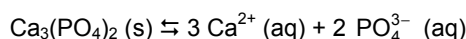
El dato de la K_c y del pH limita el resultado a una sola cifra significativa.

REACCIONES DE PRECIPITACIÓN

11.30 Los fosfatos en aguas naturales precipitan frecuentemente como sales insolubles, como el $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. En un río en el que $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{in}} = [\text{PO}_4^{3-}]_{\text{in}} = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$, ¿precipitará el $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$?

Dato. K_s del $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 1,2 \cdot 10^{-29}$

El equilibrio de solubilidad del fosfato de calcio es:



El producto iónico inicial en el agua del río vale:

$$Q_s = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (1,0 \cdot 10^{-9})^3 \cdot (1,0 \cdot 10^{-9})^2 = 1,0 \cdot 10^{-45}$$

Dado que $Q_s < K_s$, no se formará precipitado de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (la disolución está insaturada).

11.31 Las emulsiones de cloruro de plata para las películas fotográficas se preparan añadiendo una sal de un cloruro soluble a una disolución de nitrato de plata. Supón que se añaden 500 mL de una disolución de CaCl_2 con una concentración de ion cloruro de $8,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a 300 mL de una disolución $0,0040 \text{ mol L}^{-1}$ de AgNO_3 . ¿Se formará un precipitado de AgCl ?

Dato. K_s del $\text{AgCl} = 1,6 \cdot 10^{-10}$

Teniendo en cuenta los volúmenes aditivos, las concentraciones de ion cloruro y de nitrato de plata (AgNO_3) en la disolución final son, respectivamente:

$$[\text{Cl}^-]_o = \frac{8,0 \cdot 10^{-6} (\text{mol L}^{-1}) \cdot 0,5 (\text{L})}{(0,5 + 0,3) (\text{L})} = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}; [\text{AgNO}_3]_o = \frac{0,0040 (\text{mol L}^{-1}) \cdot 0,3 (\text{L})}{(0,5 + 0,3) (\text{L})} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

El AgNO_3 es una sal soluble que se ioniza totalmente:

	AgNO_3	\rightarrow	Ag^+	$+$	NO_3^-
Concentraciones iniciales (mol L^{-1})	$1,5 \cdot 10^{-3}$		0		0
Concentraciones finales (mol L^{-1})	0		$1,5 \cdot 10^{-3}$		$1,5 \cdot 10^{-3}$

El producto iónico inicial para el cloruro de plata (AgCl), al mezclar las disoluciones de CaCl_2 y AgNO_3 , vale:

$$Q_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (1,5 \cdot 10^{-3}) \cdot (5,0 \cdot 10^{-6}) = 7,5 \cdot 10^{-9}$$

Dado que $Q_s > K_s = 1,6 \cdot 10^{-10}$, sí se formará precipitado de AgCl (s), lo que hace disminuir el producto iónico hasta alcanzar un valor final igual al del producto de solubilidad (K_s) (disolución saturada).

11.32 Antes de que se prohibiera el plomo en las pinturas, el cromato de plomo (II), PbCrO_4 ($K_s = 2 \cdot 10^{-14}$) era un pigmento común en las pinturas de color amarillo. Si se prepara 1,0 L de disolución mezclando 0,50 mg de nitrato de plomo (II) y 0,020 mg de cromato de potasio:

a) ¿Se formará precipitado?

b) ¿Cuál debe ser la concentración de Pb^{2+} para que comience la precipitación?

a) Las concentraciones de nitrato de plomo, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, y de cromato de potasio, K_2CrO_4 , en la mezcla son, respectivamente:

$$[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]_o = \frac{0,50 \cdot 10^{-3} (\text{g}) \cdot \frac{1 (\text{mol})}{331,21 (\text{g})}}{1,0 (\text{L})} = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

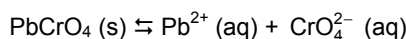
$$[\text{K}_2\text{CrO}_4]_o = \frac{0,020 \cdot 10^{-3} (\text{g}) \cdot \frac{1 (\text{mol})}{194,20 (\text{g})}}{1,0 (\text{L})} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

El $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ y el K_2CrO_4 son sales solubles que se disocian totalmente:

	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	\rightarrow	Pb^{2+}	$+$	2NO_3^-
Concentraciones iniciales (mol L^{-1})	$1,5 \cdot 10^{-6}$		0		0
Concentraciones finales (mol L^{-1})	0		$1,5 \cdot 10^{-6}$		$3,0 \cdot 10^{-6}$

	K_2CrO_4	\rightarrow	2K^+	$+$	CrO_4^{2-}
Concentraciones iniciales (mol L^{-1})	$1,0 \cdot 10^{-7}$		0		0
Concentraciones finales (mol L^{-1})	0		$2,0 \cdot 10^{-7}$		$1,0 \cdot 10^{-7}$

La ecuación del equilibrio heterogéneo de solubilidad del cromato de plomo (II) es:



Al mezclar el $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ y el K_2CrO_4 , el producto iónico inicial para el cromato de plomo (II) vale:

$$Q_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] = (1,5 \cdot 10^{-6}) \cdot (1,0 \cdot 10^{-7}) = 1,5 \cdot 10^{-13}$$

Dado que $Q_s > K_s = 2 \cdot 10^{-14}$, sí se formará precipitado de PbCrO_4 (s).

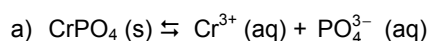
- b) Para que se forme precipitado, el valor del producto iónico debe ser mayor que el del producto de solubilidad ($Q_s > K_s$). Por tanto, para que se produzca precipitación de $PbCrO_4$, cuando la concentración de ion cromato sea igual a $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, se debe cumplir:

$$Q_s = [Pb^{2+}] [CrO_4^{2-}] > K_s \Rightarrow [Pb^{2+}] > \frac{K_s}{[CrO_4^{2-}]} = \frac{2 \cdot 10^{-14}}{1,0 \cdot 10^{-7}} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

La precipitación comienza cuando la concentración de ion Pb^{2+} supera el valor de $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

11.33 En los años cincuenta y sesenta, los motoristas y camioneros limpiaban con refrescos de cola los parachoques y faros cromados de sus vehículos. El H_3PO_4 reaccionaba químicamente con el cromo y formaba una capa superficial dura de fosfato de cromo, $CrPO_4$, que lo protegía. Disolvía, además, el orín y protegía el acero.

- a) Escribe la ecuación del equilibrio de disolución del $CrPO_4$ en agua, cuyo K_s es igual a $2,4 \cdot 10^{-23}$.
 b) Si la concentración de ion Cr^{3+} en agua es $0,010 \text{ mol L}^{-1}$, ¿cuál es la mínima concentración de PO_4^{3-} necesaria para que empiece a precipitar $CrPO_4$?
 c) Calcula la concentración de Cr^{3+} cuando la concentración de PO_4^{3-} sea $0,00010 \text{ mol L}^{-1}$.



- b) La disolución estará saturada cuando Q_s iguale al valor del producto de solubilidad (K_s). La concentración de PO_4^{3-} necesaria para ello es:

$$Q_s = [Cr^{3+}] [PO_4^{3-}] = K_s \Rightarrow [PO_4^{3-}] = \frac{K_s}{[Cr^{3+}]} = \frac{2,4 \cdot 10^{-23}}{0,010} = 2,4 \cdot 10^{-21} \text{ mol L}^{-1}$$

Para que se forme precipitado, el valor inicial de Q_s debe ser mayor que el del K_s ($Q_s > K_s$). Por tanto, se requiere $[PO_4^{3-}] > 2,4 \cdot 10^{-21} \text{ mol L}^{-1}$ para que empiece a precipitar $CrPO_4 (s)$.

- c) Si la concentración de PO_4^{3-} es $0,00010 \text{ mol L}^{-1}$ en una disolución saturada de $CrPO_4$, la concentración de iones Cr^{3+} es:

$$[Cr^{3+}] = \frac{K_s}{[PO_4^{3-}]} = \frac{2,4 \cdot 10^{-23}}{0,00010} = 2,4 \cdot 10^{-19} \text{ mol L}^{-1}$$

Si la concentración de Cr^{3+} supera este valor, se formará precipitado de $CrPO_4$.

11.34 El oxalato de calcio, uno de los componentes más frecuentes de los cálculos renales, tiene un $pK_s = 8,59$ en el agua.

- a) ¿Cuál es la solubilidad molar del CaC_2O_4 ?
 b) Si la concentración de iones Mg^{2+} en los líquidos descargados en el riñón es $0,020 \text{ mol L}^{-1}$ y la concentración de ion oxalato, $C_2O_4^{2-}$, es $0,035 \text{ mol L}^{-1}$, ¿precipitará oxalato de magnesio si $pK_s = 4,07$?

- a) Si llamamos s a la solubilidad molar de la sal correspondiente en agua pura, de acuerdo con la estequiometría de los equilibrios de disolución, tenemos:

	$CaC_2O_4 (s) \rightleftharpoons Ca^{2+} (aq) + C_2O_4^{2-} (aq)$		
Concentración inicial [] ₀	-	0	0
Cambio en la concentración Δ []	-	+ s	+ s
Concentración en el equilibrio [] _{eq}	-	s	s

Al sustituir estos valores en la expresión del producto de solubilidad (K_s) y despejar el valor de s , resulta:

$$K_s = [Ca^{2+}] [C_2O_4^{2-}] = (s)(s) = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_s} = \sqrt{10^{-8,59}} = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

- b) El producto iónico inicial para el oxalato de magnesio en el riñón vale:

$$Q_s = [Mg^{2+}] [C_2O_4^{2-}] = (0,020) \cdot (0,035) = 7,0 \cdot 10^{-4}$$

Por otra parte, el producto de solubilidad (K_s) del MgC_2O_4 es: $K_s = 10^{-pK_s} = 10^{-4,07} = 8,5 \cdot 10^{-5}$

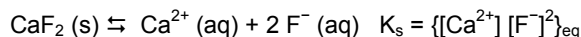
Dado que $Q_s > K_s$, si se formará precipitado de $MgC_2O_4 (s)$, lo que hace disminuir el producto iónico hasta alcanzar un valor final igual al de K_s .

11.35 Una muestra de agua dura contiene, aproximadamente, $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Ca^{2+} . Se le agrega NaF, una sal soluble que contiene iones fluoruro, para fluorar el agua.

- a) Calcula la cantidad máxima de ion F^- que puede estar presente en esa agua sin que precipite CaF_2 .
 b) ¿Se puede conseguir que el agua alcance el nivel de F^- recomendado (1 mg de flúor por litro)?

Dato. K_s del $\text{CaF}_2 = 3,9 \cdot 10^{-11}$.

a) La ecuación del equilibrio de solubilidad del CaF_2 es:



Para que no se forme precipitado, el valor de Q_s debe ser igual o inferior al producto de solubilidad ($Q_s \leq K_s$). Por tanto, si $[\text{Ca}^{2+}] = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, no se formará precipitado si:

$$Q_s = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2 \leq K_s \Rightarrow [\text{F}^-] \leq \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Ca}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{3,9 \cdot 10^{-11}}{2,0 \cdot 10^{-3}}} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

En consecuencia, la máxima concentración de F^- posible es $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

b) El máximo nivel de F^- recomendado, expresado en moles por litro, es:

$$\frac{1 \text{ (mg F}^-)}{\text{(L)}} \cdot \frac{1 \text{ (g)}}{1000 \text{ (mg)}} \cdot \frac{1 \text{ (mol F}^-)}{19,00 \text{ (g F}^-)}} = 5,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

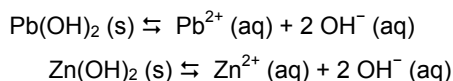
Dado que esta concentración es inferior a la concentración máxima de F^- para que no precipite CaF_2 , sí se puede conseguir que el agua con la concentración de calcio dada ($2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) alcance el nivel recomendado.

11.36 Los compuestos de plomo y de cinc con frecuencia se encuentran juntos en la naturaleza, ya que las solubilidades de sus sales son similares. Por ejemplo, el K_s del $\text{Pb}(\text{OH})_2$ es $2,8 \cdot 10^{-16}$ y el del $\text{Zn}(\text{OH})_2$ es $4,5 \cdot 10^{-17}$. Si un agua subterránea, de pH = 6,00, contiene Pb^{2+} y Zn^{2+} , ambos con concentración de $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, ¿precipitará $\text{Pb}(\text{OH})_2$ o $\text{Zn}(\text{OH})_2$?

La concentración de iones hidróxido puede obtenerse a partir del valor del pH:

$$\begin{aligned} \text{pH} + \text{pOH} &= 14,00 \Rightarrow \text{pOH} = 14,00 - 6,00 = 8,00 \\ \text{pOH} &= -\log [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-8,00} = 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

Las ecuaciones de los equilibrios heterogéneos de solubilidad del hidróxido de plomo, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, y del hidróxido de cinc, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, en agua son, respectivamente:



El producto iónico inicial para el $\text{Pb}(\text{OH})_2$ (II) es:

$$Q_s = [\text{Pb}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = (1,0 \cdot 10^{-6}) \cdot (1,0 \cdot 10^{-8})^2 = 1,0 \cdot 10^{-22}$$

Dado que $Q_s = 1,0 \cdot 10^{-22} < K_s = 2,8 \cdot 10^{-16}$, no se formará precipitado de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ (s).

Para el $\text{Zn}(\text{OH})_2$, el producto iónico inicial es:

$$Q_s = [\text{Zn}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = (1,0 \cdot 10^{-6}) \cdot (1,0 \cdot 10^{-8})^2 = 1,0 \cdot 10^{-22}$$

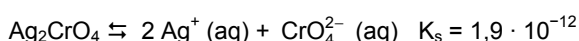
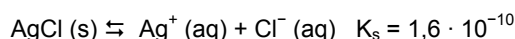
Puesto que $Q_s = 1,0 \cdot 10^{-22} < K_s = 4,5 \cdot 10^{-17}$, tampoco se formará precipitado de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (s).

11.37 El método de Mohr es una técnica para determinar la cantidad de ion cloruro en una muestra desconocida. Como indicador, se añaden unas pocas gotas de una disolución de K_2CrO_4 y, luego, se mide el volumen de una disolución de $AgNO_3$, de concentración conocida, que debe añadirse antes de que aparezca un precipitado rojo de Ag_2CrO_4 .

Dada una disolución $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ en Cl^- y $0,00250 \text{ mol L}^{-1}$ en CrO_4^{2-} (procedentes del K_2CrO_4), si añadimos una disolución $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de $AgNO_3$ gota a gota:

- a) ¿Precipitará antes el $AgCl$ ($K_s = 1,6 \cdot 10^{-10}$) o el Ag_2CrO_4 ($K_s = 1,9 \cdot 10^{-12}$)?
 b) Cuando aparezca el color rojo del Ag_2CrO_4 , ¿qué fracción del Cl^- inicial permanecerá en la disolución?

a) Los equilibrios de solubilidad para el cloruro de plata ($AgCl$) y el cromato de plata (Ag_2CrO_4) son, respectivamente:



En una disolución en la que $[Cl^-] = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$ y $[CrO_4^{2-}] = 0,00250 \text{ mol L}^{-1}$, precipitará $AgCl$ cuando:

$$Q_s = [Ag^+][Cl^-] > K_s \Rightarrow [Ag^+] > \frac{K_s}{[Cl^-]} = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{0,100} = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

Sin embargo, precipitará Ag_2CrO_4 si:

$$Q_s = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] > K_s \Rightarrow [Ag^+] > \sqrt{\frac{K_s}{[CrO_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1,9 \cdot 10^{-12}}{0,00250}} = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Por tanto, precipitará antes el $AgCl$, ya que para ello se requiere una concentración de ion Ag^+ menor que para que empiece a precipitar el Ag_2CrO_4 .

b) El color rojo aparece cuando empieza a precipitar el Ag_2CrO_4 , es decir, la precipitación comienza cuando la concentración de iones plata supera el valor de $2,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Por otra parte, cuando $[Ag^+] = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, ya hay precipitado de $AgCl$, de modo que:

$$Q_s = [Ag^+][Cl^-] = K_s \Rightarrow [Cl^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]} = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{2,8 \cdot 10^{-5}} = 5,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

Es decir, cuando empieza a precipitar el Ag_2CrO_4 , hecho revelado por la aparición del color rojo, casi todo el Cl^- (aq) presente en la disolución inicial se encuentra precipitado en forma de $AgCl$. La fracción que continúa disuelta es:

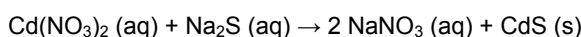
$$\frac{[Cl^-(aq)]_f}{[Cl^-(aq)]_o} = \frac{5,7 \cdot 10^{-6}}{0,100} = 5,7 \cdot 10^{-5}$$

Por tanto, solo el $5,7 \cdot 10^{-3}\%$ de los iones Cl^- (aq) presentes en la disolución inicial continúan en la disolución cuando empieza a precipitar el Ag_2CrO_4 . Es decir, el 99,43% de los iones Cl^- (aq) de la disolución inicial se encuentran como precipitado de $AgCl$ en el momento en que va a empezar la precipitación del cromato de plata.

APLICACIONES DE LAS REACCIONES DE PRECIPITACIÓN

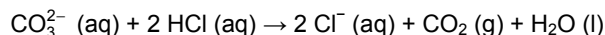
11.38 El sulfuro de cadmio, CdS , es un sólido insoluble en agua, utilizado por Van Gogh, Monet y Matisse, entre otros artistas, como pigmento amarillo en sus pinturas. Propón una forma de preparar CdS a partir de nitrato de cadmio, $Cd(NO_3)_2$, una sal soluble en agua.

El sulfuro de cadmio (CdS) es una sal muy insoluble, mientras que el nitrato de cadmio ($Cd(NO_3)_2$) y el sulfuro de sodio (Na_2S) son sales solubles. Por tanto, mezclando una disolución acuosa de $Cd(NO_3)_2$ con otra de Na_2S (o con otro sulfuro soluble) se formará un precipitado de CdS , que se puede separar por filtración:



11.39 Tu profesor te entrega una disolución y te informa de que puede contener iones SO_4^{2-} o iones CO_3^{2-} . También te facilita disoluciones acuosas de BaCl_2 y HCl . ¿Cómo descubrirías cuál de los dos aniones, sulfato o carbonato, contiene la disolución desconocida?

Se añade ácido clorhídrico (HCl). Si está presente el ion carbonato (CO_3^{2-}) se forman burbujas de dióxido de carbono (CO_2). La ecuación de la reacción global es:

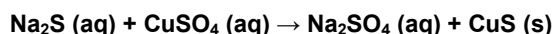


Otro procedimiento es añadir la disolución de cloruro de bario (BaCl_2) para precipitar sulfato de bario (BaSO_4) o carbonato de bario (BaCO_3). Si contenía iones carbonato y se ha formado BaCO_3 , el precipitado se disuelve por un exceso de HCl , debido al carácter básico del anión carbonato:



Por el contrario, si la disolución contenía iones sulfato y se ha formado BaSO_4 , el precipitado no se disuelve al añadir HCl , ya que el ion sulfato no tiene carácter básico por ser la base conjugada de un ácido fuerte.

11.40 La concentración de iones Cu^{2+} (procedentes del CuSO_4) en el agua que descarga cierta planta industrial se determina agregando una disolución de sulfuro de sodio (Na_2S) en exceso a 0,800 L de agua. La ecuación molecular de la reacción de precipitación que tiene lugar es:



Escribe la ecuación iónica y calcula la concentración molar de Cu^{2+} en la muestra de agua sabiendo que se han formado 0,0354 g de CuS sólido.

Teniendo en cuenta que las sales solubles se encuentran totalmente disociadas en la disolución acuosa, la ecuación neta de la reacción de precipitación del CuS insoluble es: $\text{S}^{2-} (\text{aq}) + \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) \rightarrow \text{CuS} (\text{s})$

Los iones Na^+ y SO_4^{2-} son meros espectadores.

En el enunciado del ejercicio se nos dan datos relativos a la masa de un producto A (CuS) y se nos pide información sobre los moles de un reactivo B (ion Cu^{2+}). La cantidad de reactivo solicitada se calcula siguiendo el siguiente esquema:



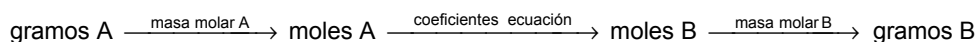
Teniendo en cuenta los coeficientes estequiométricos de la ecuación ajustada y las masas molares correspondientes, dividimos por el volumen para obtener los moles por litro y obtenemos:

$$\frac{0,0354 \text{ (g CuS)}}{0,800 \text{ (L)}} \cdot \frac{1 \text{ (mol CuS)}}{95,62 \text{ (g CuS)}} \cdot \frac{1 \text{ (mol Cu}^{2+}\text{)}}{1 \text{ (mol CuS)}} = 4,63 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

11.41 Para determinar el contenido en yeso (CaSO_4) de un agua, puede añadirse una disolución de BaCl_2 a una muestra de agua. Los iones Ba^{2+} forman con los iones SO_4^{2-} un precipitado de BaSO_4 que se separa por filtración y se pesa. Calcula el contenido en CaSO_4 de un agua mineral sabiendo que 100 mL de esa agua dieron 0,173 g de BaSO_4 .

La ecuación de la reacción que tiene lugar es: $\text{CaSO}_4 (\text{aq}) + \text{BaCl}_2 (\text{aq}) \rightarrow \text{BaSO}_4 (\text{s}) + \text{CaCl}_2 (\text{aq})$

En el enunciado del ejercicio se nos dan datos relativos a la masa de un producto A (BaSO_4) y nos piden información sobre la masa de un reactivo B (CaSO_4). La cantidad de reactivo solicitada se calcula siguiendo el siguiente esquema:



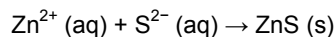
Teniendo en cuenta los coeficientes estequiométricos de la ecuación ajustada y las masas molares correspondientes, obtenemos:

$$0,173 \text{ (g BaSO}_4\text{)} \cdot \frac{1 \text{ (mol BaSO}_4\text{)}}{233,40 \text{ (g BaSO}_4\text{)}} \cdot \frac{1 \text{ (mol CaSO}_4\text{)}}{1 \text{ (mol BaSO}_4\text{)}} \cdot \frac{136,15 \text{ (g CaSO}_4\text{)}}{1 \text{ (mol CaSO}_4\text{)}} = 0,101 \text{ g CaSO}_4$$

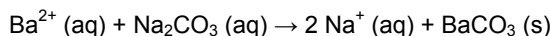
El contenido en CaSO_4 , expresado en gramos por litro, es: $\frac{0,101 \text{ (g CaSO}_4\text{)}}{100 \text{ (mL)}} \cdot \frac{1000 \text{ (mL)}}{1 \text{ (L)}} = 1,01 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

- 11.42** Una química analiza la posible presencia de los cationes Ag^+ , Zn^{2+} y Ba^{2+} en una disolución. Agrega HCl y parece que no ocurre nada. Luego burbujea H_2S , ajustando el pH a un valor de 9, y se forma un precipitado blanco. Entonces filtra el sólido, y adiciona Na_2CO_3 a la disolución y observa la formación de otro precipitado blanco. ¿Qué iones informará como presentes en la disolución dada?

El ion Ag^+ no puede estar presente, ya que, si fuera así, habría aparecido un precipitado blanco de cloruro de plata (AgCl) al añadir ácido clorhídrico (HCl). Descartado el ion plata (Ag^+) de los posibles iones restantes, Zn^{2+} y Ba^{2+} , solo el ion cinc forma un precipitado blanco al burbujear sulfuro de hidrógeno (H_2S) con el pH igual a 9. En consecuencia, la aparición del precipitado revela la presencia de Zn^{2+} :



Eliminado el Zn^{2+} , en forma de ZnS que se retira al filtrar, solo podría quedar en disolución el ion Ba^{2+} . La aparición de un precipitado blanco al añadir carbonato de sodio (Na_2CO_3), una sal soluble, indica la existencia de Ba^{2+} , que forma el precipitado blanco de carbonato de bario (BaCO_3) observado.

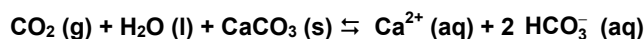


- 11.43** Una disolución de iones desconocidos del grupo I da un precipitado blanco con HCl . Al tratarlo con agua caliente, da una disolución a la que se añade K_2CrO_4 y se forma un precipitado amarillo. El precipitado blanco que queda después del tratamiento con agua caliente se disuelve completamente en NH_3 . ¿Qué iones están presentes y cuáles ausentes?

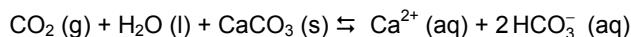
Está presente el ion Pb^{2+} ya que el PbCl_2 es el único cloruro del grupo I que se disuelve en agua caliente y luego precipita como PbCrO_4 amarillo. El ion Hg_2^{2+} está ausente, ya que el Hg_2Cl_2 (que se habría formado si hubiera dicho catión) no se disolvería en NH_3 . El precipitado blanco que no se disolvió en agua caliente, pero sí en NH_3 , solo puede ser cloruro de plata (AgCl). Por tanto, sí está presente el ion Ag^+ .

PROBLEMAS DE SÍNTESIS

- 11.44** Los nombres *estalactita* y *estalagmita* para las estructuras de las cuevas que crecen desde el techo hacia abajo y desde el suelo hacia arriba, respectivamente, derivan de la palabra griega *gotear*. De hecho, si se examina la punta de una estalactita, se encuentra una gota de líquido. El líquido es una disolución acuosa que tiene cationes Ca^{2+} y aniones HCO_3^- .

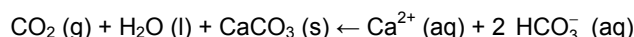


- a) Cuando la gota se evapora, ¿qué ocurre con las concentraciones de Ca^{2+} y HCO_3^- ?
- b) ¿Qué predice el principio de Le Châtelier que debe ocurrir cuando se evapora el agua de la gota?
- c) ¿Cómo se explica el crecimiento de las estalactitas y estalagmitas?
- a) Al evaporarse el agua, disminuye la cantidad de disolvente, de modo que la concentración de los solutos disueltos, Ca^{2+} (aq) y HCO_3^- (aq), aumenta.
- b) De acuerdo con el principio de Le Châtelier, al aumentar la concentración de Ca^{2+} (aq) y HCO_3^- (aq), el equilibrio:



se desplaza hacia la izquierda, ya que en este sentido se consumen iones Ca^{2+} e iones HCO_3^- , lo que contrarresta el aumento de sus concentraciones originado por la evaporación del disolvente.

- c) El agua de lluvia que contenga dióxido de carbono (CO_2) es capaz de disolver el carbonato de calcio de los terrenos calizos según el equilibrio anterior. Sin embargo, cuando del techo de una cueva gotea agua que lleva disuelto $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, y aquella se evapora, dicho equilibrio se desplaza en el sentido inverso, como se ha explicado en el apartado anterior:



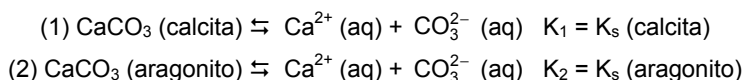
Como resultado, se forma un depósito de carbonato de calcio (CaCO_3), el cual da lugar a las estalactitas y estalagmitas.

11.45 El carbonato de calcio cristalizado, CaCO_3 , puede existir en dos formas minerales: calcita y aragonito. En agua pura, el primero tiene un K_s de $3,8 \cdot 10^{-9}$, mientras que el K_s del segundo es $6,0 \cdot 10^{-9}$.

- a) ¿Cuál de los dos minerales es más soluble en agua pura?
 b) En agua pura, ¿se transformará espontáneamente la calcita en aragonito? Calcula la constante de equilibrio para esta transformación.

a) Entre sales insolubles con la misma estequiometría (como es, obviamente el caso de la calcita y el aragonito), las solubilidades molares están relacionadas de la misma forma que los valores de sus productos de solubilidad (K_s). Es decir, la sal con mayor valor de K_s tiene, también, la solubilidad mayor. En consecuencia, el aragonito ($K_s = 6,0 \cdot 10^{-9}$) es más soluble que la calcita ($K_s = 3,8 \cdot 10^{-9}$).

b) Las ecuaciones de los equilibrios heterogéneos de solubilidad de la calcita y del aragonito son:



Si a la ecuación (1) le restamos la ecuación (2), obtenemos: (3) $\text{CaCO}_3 (\text{calcita}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 (\text{aragonito}) \quad K_3$

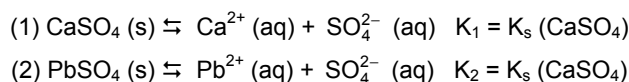
Como $\text{ec (3)} = \text{ec (1)} - \text{ec (2)}$, al aplicar las reglas de la reacción inversa y la de los equilibrios múltiples, tenemos: $K_3 = K_1 (K_2)^{-1} = \frac{K_1}{K_2}$

Si aplicamos los valores dados, resulta: $K_3 = \frac{K_1}{K_2} = \frac{K_s (\text{calcita})}{K_s (\text{aragonito})} = \frac{3,8 \cdot 10^{-9}}{6,0 \cdot 10^{-9}} = 0,63$

11.46 Los antiguos romanos añadían sulfato de calcio al vino para “aclarlo” y eliminar el plomo disuelto. Si la concentración inicial de Pb^{2+} es $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, ¿cuál es la concentración que permanece disuelta después de añadir un exceso de CaSO_4 ?

Datos. K_s del $\text{CaSO}_4 = 2,4 \cdot 10^{-5}$; K_s del $\text{PbSO}_4 = 1,1 \cdot 10^{-8}$

Las ecuaciones de los equilibrios heterogéneos de solubilidad del sulfato de calcio (CaSO_4) y del sulfato de sodio (PbSO_4) son:



Al restar la ecuación (2) a la ecuación (1), obtenemos: (3) $\text{CaSO}_4 (\text{s}) + \text{Pb}^{2+} (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 (\text{s}) + \text{Ca}^{2+} (\text{aq}) \quad K_3$

Si designamos x a los moles por litro de iones Pb^{2+} que precipitan al añadir un exceso de CaSO_4 , de acuerdo con la estequiometría del equilibrio global anterior, tenemos:

	$\text{CaSO}_4 (\text{s}) + \text{Pb}^{2+} (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 (\text{s}) + \text{Ca}^{2+} (\text{aq})$		
Concentración inicial [] ₀	-	0,01	0
Cambio en la concentración Δ []	-	-x	+x
Concentración en el equilibrio [] _{eq}	-	0,01 - x	x

Como $\text{ec (3)} = \text{ec (1)} - \text{ec (2)}$, al aplicar las reglas de la reacción inversa y la de los equilibrios múltiples, obtenemos:

$$K_3 = K_1 (K_2)^{-1} = \frac{K_1}{K_2}$$

Al aplicar los valores dados, resulta: $K_3 = \frac{K_1}{K_2} = \frac{K_s (\text{CaSO}_4)}{K_s (\text{PbSO}_4)} = \frac{2,4 \cdot 10^{-5}}{1,1 \cdot 10^{-8}} = 2,2 \cdot 10^3$

Sustituimos en la expresión de K_3 y obtenemos: $K_3 = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}}} = \frac{x}{0,01 - x} = 2,18 \cdot 10^3$

Al resolver la ecuación de primer grado anterior, se obtiene, redondeado a dos cifras significativas: $x = 1,0 \cdot 10^{-2}$

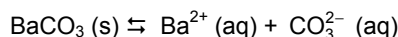
Dado el valor elevado de K_3 , prácticamente precipita todo el Pb^{2+} . La concentración que permanece disuelta es:

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{K_3} = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{2,18 \cdot 10^3} = 4,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

11.47 El BaCO_3 es casi tan insoluble como el BaSO_4 ; sin embargo, una dosis de solo un gramo del carbonato es mortal, mientras que las papillas utilizadas para las radiografías del aparato digestivo, contienen varios gramos de sulfato de bario.

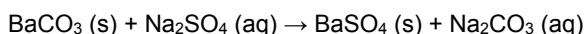
- a) ¿Cómo se explica la distinta toxicidad de estas sales?
 b) Sugiere un antídoto en caso de ingestión de BaCO_3 .

a) Aunque ambas sales tienen productos de solubilidad parecidos, de manera que sus solubilidades en agua pura son similares, en el medio fuertemente ácido del estómago, las solubilidades son muy diferentes. El ion sulfato no tiene carácter básico, ya que es la base conjugada de un ácido prácticamente fuerte. Por tanto, la solubilidad del sulfato de bario (BaSO_4) en un medio ácido es casi la misma que en agua pura. Por el contrario, el ion carbonato es una base moderada que reacciona casi totalmente con los iones hidronio. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, en presencia de iones hidronio, el equilibrio de solubilidad:



se desplaza hacia la derecha, para producir iones carbonato que compensen parcialmente los que se han eliminado en la reacción con los iones hidronio del ácido. En consecuencia, la solubilidad del BaCO_3 aumenta mucho al disminuir el pH.

b) Un antídoto para el BaCO_3 es el sulfato de sodio (Na_2SO_4), pues se forma BaSO_4 , que es, como se ha indicado, insoluble también en un medio ácido:



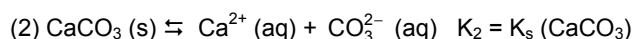
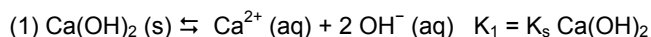
El Na_2SO_4 debe administrarse con rapidez.

11.48 Aunque parezca un contrasentido, una forma de eliminar los iones $\text{Ca}^{2+} (\text{aq})$ procedentes del $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 (\text{aq})$ en las aguas duras es añadir cal apagada, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La razón estriba en que 1 mol de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ produce 2 mol de OH^- , que conducen a la formación de 2 mol de CO_3^{2-} , los cuales precipitan 2 mol de Ca^{2+} : uno procedente del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ añadido y el otro del agua dura.

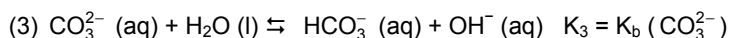
Escribe la ecuación de la reacción global entre el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y el $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ y calcula el valor de su constante de equilibrio, K_c , utilizando la ley de los equilibrios múltiples.

Datos. K_s del $\text{CaCO}_3 = 6,0 \cdot 10^{-9}$; K_s del $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 7,9 \cdot 10^{-6}$; K_a del $\text{HCO}_3^- = 4,8 \cdot 10^{-11}$; y $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

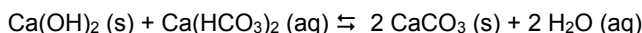
Las ecuaciones de los equilibrios heterogéneos de solubilidad de la cal apagada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y del carbonato de calcio (CaCO_3) son:



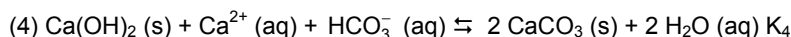
El ion carbonato es una base de Brønsted-Lowry que capta un protón del agua según el equilibrio:



La ecuación de la reacción global pedida es:



Teniendo en cuenta que el bicarbonato de calcio ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) es una sal soluble que se encuentra totalmente disociada en iones Ca^{2+} e iones HCO_3^- , la ecuación anterior puede escribirse en forma iónica como:



Esta ecuación puede obtenerse, a partir de las tres reacciones anteriores, restando las ecuaciones (2) y (3) multiplicadas por dos a la ecuación (1), es decir:

$$E_4 = E_1 - 2 E_2 - 2 E_3$$

Si aplicamos la regla de los coeficientes y los equilibrios múltiples, resulta:

$$K_4 = (K_1)(K_2)^{-2}(K_3)^{-2} = \frac{K_s(\text{Ca(OH)}_2)}{(K_s(\text{CaCO}_3))^2 (K_b(\text{CO}_3^{2-}))^2}$$

Dado que el ion HCO_3^- es el ácido conjugado del ion CO_3^{2-} , tenemos:

$$K_b(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_w}{K_a(\text{HCO}_3^-)}$$

Si llevamos esta expresión a la ecuación anterior y sustituimos los valores de las constantes de equilibrio dados, obtenemos:

$$K_4 = \frac{K_s(\text{Ca(OH)}_2)}{(K_s(\text{CaCO}_3))^2 (K_b(\text{CO}_3^{2-}))^2} = \frac{(K_s(\text{Ca(OH)}_2))(K_a(\text{HCO}_3^-))^2}{(K_s(\text{CaCO}_3))^2 (K_w)^2} = \frac{(7,9 \cdot 10^{-6})(4,8 \cdot 10^{-11})^2}{(6,0 \cdot 10^{-9})^2 (1,0 \cdot 10^{-14})^2} = 5,1 \cdot 10^{18}$$

El valor tan grande de K_4 significa que añadiendo Ca(OH)_2 a una disolución de $\text{Ca(HCO}_3)_2$, los iones $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$, que contiene disueltos, se eliminan en forma de precipitado de CaCO_3 .

11.49 Un paso crítico en el revelado de una película en blanco y negro es la eliminación del exceso de AgBr en el negativo de la película con el llamado "hipo", una disolución de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), que forma el ion complejo $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$. Calcula la solubilidad del AgBr en:

a) Agua pura.

b) Una disolución $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Datos. K_s del AgBr = $5,0 \cdot 10^{-13}$; K_f del $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ = $4,7 \cdot 10^{13}$

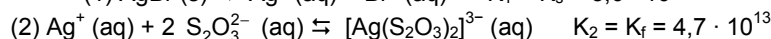
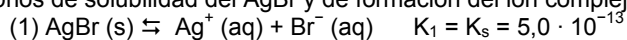
a) Si designamos s a la solubilidad molar del bromuro de plata (AgBr) en agua pura, de acuerdo con la estequiometría del equilibrio de disolución, tenemos:

	AgBr (s)	\rightleftharpoons	$\text{Ag}^+(\text{aq})$	+	$\text{Br}^-(\text{aq})$
Concentración inicial [] ₀	-		0		0
Cambio en la concentración Δ []	-		+s		+s
Concentración en el equilibrio [] _{eq}	-		s		s

Al aplicar estos valores en la expresión del producto de solubilidad (K_s), resulta:

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = (s)(s) = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_s} = \sqrt{5,0 \cdot 10^{-13}} = 7,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

Las ecuaciones de los equilibrios de solubilidad del AgBr y de formación del ion complejo $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ son:



Si sumamos las dos ecuaciones anteriores, obtendremos la ecuación global:



La constante de equilibrio (K_c) de esta reacción global es:

$$K_3 = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}[\text{Br}^-]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} \Bigg|_{\text{eq}} = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2 [\text{Ag}^+]} \Bigg|_{\text{eq}} \{[\text{Ag}^+][\text{Br}^-]\}_{\text{eq}} = K_f K_s$$

El valor de la K_c se podría haber obtenido aplicando la regla de los equilibrios múltiples. Dado que la ecuación global es igual a la suma de las ecuaciones (1) y (2), su K_c es igual al producto de las K_c de las reacciones (1) y (2):

$$E_{c3} = E_{c1} + E_{c2} \Rightarrow K_3 = K_{E_{c1}} K_{E_{c2}} = K_f K_s$$

El tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) es una sal soluble que se ioniza totalmente, de manera que una disolución que sea $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ contiene $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de iones Na^+ y $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de iones $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Si designamos x a la solubilidad molar del AgBr en la disolución dada, de acuerdo con la estequiometría del equilibrio de la reacción global, tenemos:

	$\text{AgBr (s)} + 2 \text{ S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ (aq)} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{Br}^- \text{ (aq)}$			
Concentración inicial [] ₀	-	1,0	0	0
Cambio en la concentración Δ []	-	-2x	+x	+x
Concentración en el equilibrio [] _{eq}	-	1,0 - 2x	x	x

Al aplicar estos valores en la expresión de la constante de equilibrio, resulta:

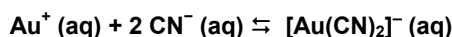
$$K_3 = \left\{ \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}][\text{Br}^-]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} \right\}_{\text{eq}} = \frac{x^2}{(1,0 - 2x)^2} = K_f K_s \Rightarrow \frac{x}{1,0 - 2x} = \sqrt{K_f K_s}$$

Si utilizamos los valores de K_f y K_s dados y resolvemos esta ecuación de primer grado en x , obtenemos:

$$x = 0,45 \text{ mol L}^{-1},$$

es decir, se disuelven $0,45 \text{ mol}$ de AgBr en un litro de disolución $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ (aq)}$.

11.50 El ion Au^+ forma con los iones cianuro un complejo muy estable, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, que ha desempeñado un papel muy importante en la recuperación de oro a partir de rocas auríferas.



Calcula la solubilidad del cloruro de oro (I), AuCl , en una disolución $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCN y compárala con su solubilidad en agua pura.

Datos. K_s del $\text{AuCl} = 2,0 \cdot 10^{-13}$; K_f del $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- = 2,0 \cdot 10^{38}$.

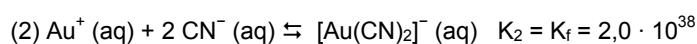
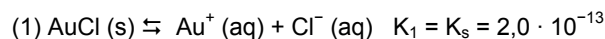
Si llamamos s a la solubilidad molar del cloruro de oro (AuCl) en agua pura, de acuerdo con la estequiometría del equilibrio de disolución, tenemos:

	$\text{AuCl (s)} \rightleftharpoons \text{Au}^+ \text{ (aq)} + \text{Cl}^- \text{ (aq)}$		
Concentración inicial [] ₀	-	0	0
Cambio en la concentración Δ []	-	+s	+s
Concentración en el equilibrio [] _{eq}	-	s	s

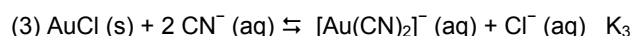
Al aplicar estos valores en la expresión del producto de solubilidad (K_s), resulta:

$$K_s = [\text{Au}^+][\text{Cl}^-] = (s)(s) = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_s} = \sqrt{2,0 \cdot 10^{-13}} = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

Las ecuaciones de los equilibrios de solubilidad del AuCl y de formación del ion complejo $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ son:



Al sumar las dos ecuaciones anteriores, obtenemos la ecuación global:



La constante de equilibrio (K_c) de esta reacción global es:

$$K_3 = \left\{ \frac{[\text{Au}(\text{CN})_2][\text{Cl}^-]}{[\text{CN}^-]^2} \right\}_{\text{eq}} = \left\{ \frac{[\text{Au}(\text{CN})_2]}{[\text{CN}^-]^2 [\text{Au}^+]} \right\}_{\text{eq}} \left\{ [\text{Au}^+][\text{Cl}^-] \right\}_{\text{eq}} = K_f K_s$$

$$K_3 = K_f K_s = (2,0 \cdot 10^{38})(2,0 \cdot 10^{-13}) = 4,0 \cdot 10^{25}$$

El valor de la K_c se podría haber obtenido aplicando la regla de los equilibrios múltiples. Dado que la ecuación global es igual a la suma de las ecuaciones (1) y (2), su K_c es el producto de las K_c de las reacciones (1) y (2):

$$E_{C_3} = E_{C_1} + E_{C_2} \Rightarrow K_3 = K_{E_{C_1}} K_{E_{C_2}} = K_f K_s$$

El cianuro de sodio (NaCN) es una sal soluble que se ioniza totalmente, de manera que una disolución 0,1 mol L⁻¹ de NaCN contiene 0,1 mol L⁻¹ de iones Na⁺ y 0,1 mol L⁻¹ de iones CN⁻. Si designamos x a la solubilidad molar del AuCl en la disolución dada, de acuerdo con la estequiometría del equilibrio de la reacción global, tenemos:

	AuCl (s) + 2 CN ⁻ (aq) ⇌ [Au(CN) ₂] ⁻ (aq) + Cl ⁻ (aq)			
Concentración inicial [] ₀	-	0,1	0	0
Cambio en la concentración Δ []	-	-2x	+x	+x
Concentración en el equilibrio [] _{eq}	-	0,1 - 2x	x	x

Al aplicar estos valores en la expresión de la constante de equilibrio, obtenemos:

$$K_{c3} = \left\{ \frac{[\text{Au(CN)}_2^-][\text{Cl}^-]}{[\text{CN}^-]^2} \right\}_{\text{eq}} = \frac{x^2}{(0,1 - 2x)^2} \Rightarrow \sqrt{K_{c3}} = \sqrt{4,0 \cdot 10^{25}} = \frac{x}{0,1 - 2x}$$

Si resolvemos esta ecuación de primer grado en x, resulta: $x = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$

Como K_{c3} es muy grande, la reacción se encuentra totalmente desplazada hacia la derecha, de manera que:

$$[\text{CN}^-]_{\text{eq}} \approx 0 \Rightarrow 0,1 - 2x \approx 0 \Rightarrow x = 0,05 \text{ mol L}^{-1}.$$

Por tanto, se disuelven 0,05 mol de AuCl en un litro de disolución 0,1 de NaCN, mientras que solo se disuelven $4,5 \cdot 10^{-7}$ mol de AuCl en 1 L de agua pura. La solubilidad del cloruro de oro (I) en una disolución 0,1 mol L⁻¹ de NaCN es más de 10⁵ veces mayor que en agua pura.

12 Reacciones de oxidación-reducción

- En la reacción $\text{KMnO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$:
 - ajusta la reacción indicando cuál es el proceso de reducción y cuál el de oxidación.
 - señala cuál es el agente oxidante y cuál el reductor.

- El dióxido de manganeso reacciona con el ácido oxálico para dar dióxido de carbono y Mn^{+2} .
 - Escribe y ajusta la ecuación.
 - Calcula la masa de óxido metálico necesaria para oxidar 100 mL de disolución 0,2 N del ácido oxálico.
Datos. $M(\text{Mn}) = 55 \text{ g mol}^{-1}$ y $M(\text{O}) = 16 \text{ g mol}^{-1}$.

- ¿Qué masa de tiosulfato sódico pentahidratado, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, se necesita para preparar 500 mL de una disolución 0,5 N? La reacción ya ajustada es:
$$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$$
Datos. $M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 248 \text{ g mol}^{-1}$.

- Indica la veracidad de las siguientes afirmaciones.
 - En la pila se produce la reducción en el cátodo y la oxidación en el ánodo; mientras que en una celda electrolítica es al revés.
 - El yodo tiene un potencial de reducción de 0,535 V cuando se transforma en yoduro, y el bromo, de 1,065 V al pasar a bromuro; por ello si existen ambos simultáneamente se reducirá el bromo, ya que su potencial es mayor.

5. Para la pila representada esquemáticamente por: $\text{Zn} / \text{Zn}^{+2} // \text{Br}_2 / \text{Br}^-$:

- escribe las semirreacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo.
- ¿cuál es el potencial estándar de la pila?

Datos. $E^\circ (\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}) = -0,763 \text{ V}$ y $E^\circ (\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,065 \text{ V}$.

6. Una corriente de 5 A circula durante 1 hora a través de una célula electrolítica que posee sulfato de oro (III).

- Escribe la reacción que se produce en el cátodo de la célula.
- Calcula los gramos de oro que se depositan.

Datos. $M (\text{Au}) = 197 \text{ g mol}^{-1}$, $1 \text{ F} = 96500 \text{ C eq}^{-1}$.

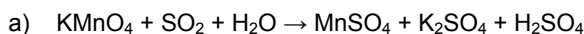
7. Se tiene la siguiente pila representada esquemáticamente por: $\text{Pb} (\text{s}) / \text{Pb}^{+2} (1 \text{ mol L}^{-1}) // \text{Cu}^{+2} (1 \text{ mol L}^{-1}) / \text{Cu} (\text{s})$.

- Señala los procesos que tienen lugar y el electrodo en el que se producen.
- Calcula la *fem* de la pila.
- ¿Podría esta pila provocar la reducción del ion magnesio?

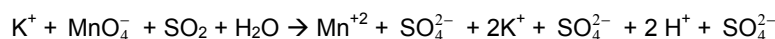
Datos. $E^\circ (\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Pb}^{+2}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$ y $E^\circ (\text{Mg}^{+2}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$.

Solucionario

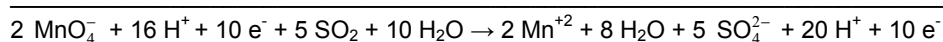
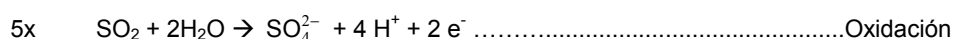
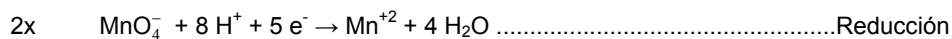
1. En la reacción dada:



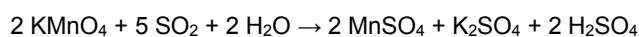
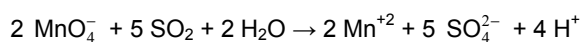
La ecuación en forma iónica es:



Las especies cuyos números de oxidación cambian son el permanganato y el dióxido de azufre. Empleando el método del ion-electrón:

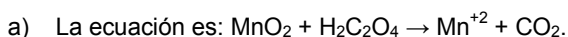


Una vez simplificado, queda de la siguiente forma:

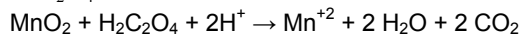
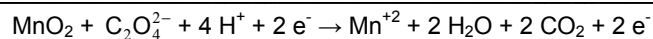
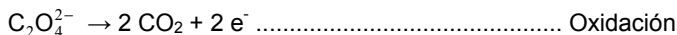
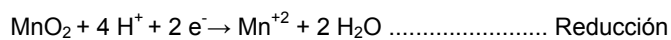


b) El agente oxidante es el permanganato de potasio, y el agente reductor, el dióxido de azufre.

2. Para la reacción propuesta:



La ecuación en forma iónica es: $\text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{+2} + \text{CO}_2$.



b) Cálculo de la masa de óxido metálico:

$$n.^{\circ}\text{eq}_{\text{reductor}} = n.^{\circ}\text{eq}_{\text{oxidante}}$$

$$n.^{\circ}\text{eq}_{\text{oxidante}} = n.^{\circ}\text{eq}_{\text{MnO}_2} = (\text{VN})_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0,1(\text{L}) \cdot 0,2(\text{N}) = 0,02\text{eq}$$

Dado que $n.^{\circ}\text{eq} = nv$ y que en este proceso redox $v = 2$ (número de electrones intercambiados por mol de sustancia), resulta:

$$n = \frac{n.^{\circ}\text{eq}}{v} = 0,01\text{mol} = \frac{m}{M}$$

$$M(\text{MnO}_2) = 87\text{g mol}^{-1} \Rightarrow m = nM = 0,01(\text{mol})87(\text{g mol}^{-1}) = 0,87\text{g}$$

3. En primer lugar, tenemos que determinar la valencia del tiosulfato: $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- \Rightarrow v = 1$.

$$n.^{\circ}\text{eq}_{\text{tiosulfato}} = \text{VN} = 0,5(\text{L}) \cdot 0,5(\text{N}) = 0,25\text{eq} = nv; n = 0,25\text{mol}$$

Como $n = \frac{m}{M} \Rightarrow m_{\text{tiosulfato}} = 0,25(\text{mol}) \cdot 248(\text{g mol}^{-1}) = 62\text{g}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

4. Las afirmaciones son:

- a) falsa. En ambos casos la reducción se produce en el cátodo, y la oxidación, en el ánodo; lo único que varía es la polaridad de los electrodos.
- b) verdadera. Como el potencial de reducción del bromo es mayor que el del yodo, el primero es un oxidante más fuerte que el segundo y, por tanto, se reducirá antes.

5. Para la pila dada:

- a) $Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2 e^-$ Oxidación (ánodo)
 $Br_2 + 2 e^- \rightarrow 2 Br^-$ Reducción (cátodo)
- b) $E_{pila}^0 = E_{cátodo}^0 - E_{ánodo}^0 = 1,065 (V) - (-0,763) (V) = 1,828 V$

6. Para la célula electrolítica con sulfato de oro (III).

- a) $Au^{+3} + 3 e^- \rightarrow Au$
- b) Por las leyes de Faraday:

$$m = \frac{M}{F} It = \frac{197}{3} (g eq) \cdot 5 (A) \cdot 3600 (s) = 12,25 g Au$$

7. Para la pila $Pb (s)/Pb^{+2} (1 mol L^{-1}) // Cu^{+2} (1 mol L^{-1})/Cu (s)$:

- a) $Pb \rightarrow Pb^{+2} + 2 e^-$ Oxidación (ánodo, que en la pila es el electrodo negativo)
 $Cu^{+2} + 2 e^- \rightarrow Cu$ Reducción (cátodo, que en la pila es el electrodo positivo)
- b) $E_{pila}^0 = E_{cátodo}^0 - E_{ánodo}^0 = 0,34 (V) - (-0,13) (V) = 0,47 V$.
- c) No, ya que la reducción del ion magnesio requiere un potencial mayor que el generado por la pila:
 $(2,37 V > E_{pila}^0)$

8. Aplicando las leyes de Faraday:

$$m = \frac{M}{F} It$$

La valencia del cobre es 2, ya que intercambia dos electrones por mol: $Cu^{+2} + 2 e^- \rightarrow Cu$.

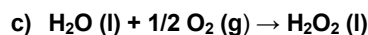
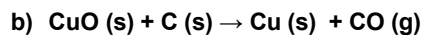
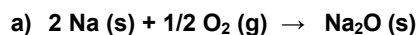
$$m_{Cu} = \frac{63,5}{2} (g eq^{-1}) \cdot 20 (A) \cdot 1800 (s) = 11,8 g Cu$$

La valencia del aluminio es 3, ya que intercambia 3 electrones por mol: $Al^{+3} + 3 e^- \rightarrow Al$.

$$m_{Al} = \frac{27}{3} (g eq^{-1}) \cdot 20 (A) \cdot 1800 (s) = 3,36 g Al$$

EJERCICIOS PROPUESTOS

12.1 En las siguientes reacciones, indica las sustancias que se oxidan y las que se reducen. Justifica tu respuesta de acuerdo con las definiciones dadas en este apartado.

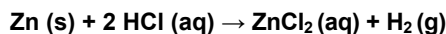


a) El sodio se oxida porque gana oxígeno y pierde electrones. En función del desplazamiento electrónico: el oxígeno se reducirá porque gana electrones.

b) El cobre se reduce porque pierde oxígeno y el carbono se oxida porque lo gana. Según el desplazamiento electrónico: el cobre se reduce porque gana electrones y el carbono se oxida porque los pierde.

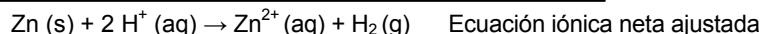
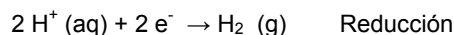
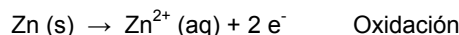
c) El agua se oxida al ganar oxígeno y este se reduce porque gana hidrógeno. Conforme al desplazamiento electrónico: el agua se oxida porque pierde electrones y el oxígeno se reduce porque los gana.

12.2 El cinc reacciona con el ácido clorhídrico según la reacción:



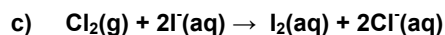
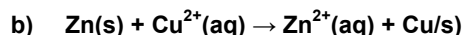
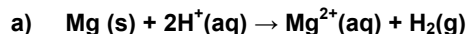
a) Escribe la ecuación iónica neta.

b) Justifica por qué esta reacción es una reacción redox. Escribe las semiecuaciones de oxidación y reducción correspondientes.



Es una reacción redox porque hay una semireacción de oxidación y otra de reducción: el cinc se oxida porque pierde electrones y el hidrógeno del ácido clorhídrico se reduce porque gana electrones.

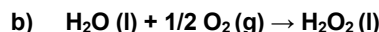
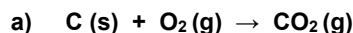
12.3 ¿Cuál es el oxidante y cuál el reductor en las reacciones siguientes?



Oxidante: a) H^+ ; b) Cu^{2+} ; c) Cl_2

Reductor: a) Mg; b) Zn; c) I^-

12.4 Justifica desde el punto de vista electrónico qué especies se oxidan y cuáles se reducen en las reacciones:

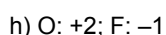
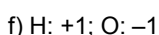
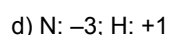
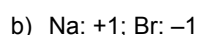
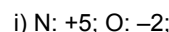
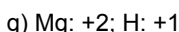
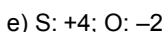
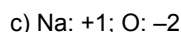
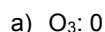


Dato. La fórmula desarrollada del H_2O_2 es $\text{H} - \text{O} - \text{O} - \text{H}$.

El carbono se oxida porque pierde electrones; El oxígeno se reduce porque gana electrones.

El agua se oxida porque pierde electrones y el oxígeno se reduce porque los gana.

12.5 Determina el número de oxidación de cada elemento de cada una de las siguientes fórmulas.



12.6 Justifica que la reacción $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 5 \text{Fe}^{2+} (\text{aq}) + 8 \text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow 5 \text{Fe}^{3+} (\text{aq}) + \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$ es del tipo redox, indicando la especie que se oxida, la que se reduce, el oxidante y el reductor.

Es una reacción redox porque hay una especie que se oxida y otra que se reduce. El manganeso se reduce porque disminuye su número de oxidación, pasa de +7 a +2. El hierro se oxida porque aumenta su número de oxidación de +2 a +3. El oxidante es el ión MnO_4^- y el reductor el ión Fe^{2+} .

12.7 Determina el número de oxidación del S en las especies químicas siguientes:

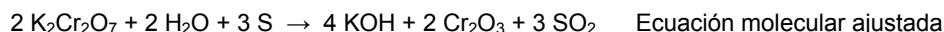
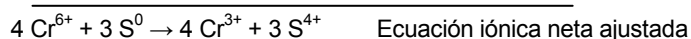
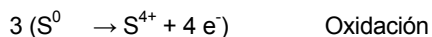
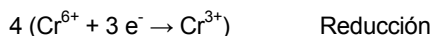
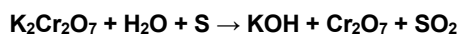


- a) ¿Cuál es la especie química en la que el S está más reducido?
 b) ¿En cuál o cuáles está más oxidado?
 c) ¿En cuál no está ni oxidado ni reducido?

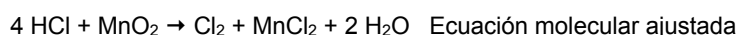
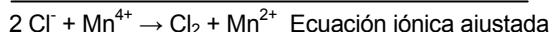
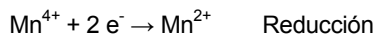
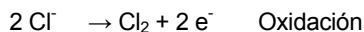
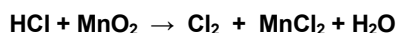
Na_2S : -2; H_2S : -2; S_8 : 0; SCl_2 : +2; SO_2 : +4; SO_3 : +6; SO_3^{2-} : +4; H_2SO_4 : +6; SO_4^{2-} : +6;

- a) Na_2S ; H_2S b) SO_3 ; H_2SO_4 ; SO_4^{2-} c) S_8

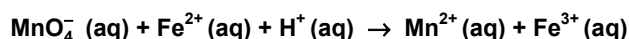
12.8 Ajusta, por el método del número de oxidación, la ecuación:



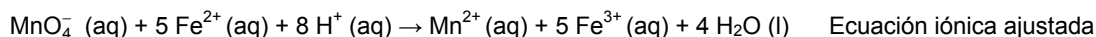
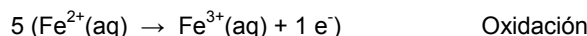
12.9 Ajusta, por el método del número de oxidación, la ecuación:



12.10 Ajusta la ecuación :



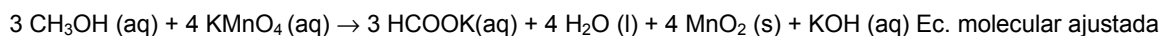
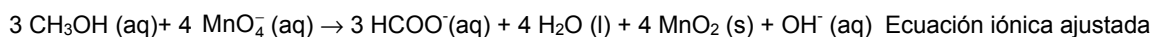
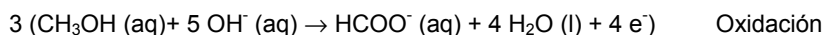
mediante el método del ion-electrón.



12.11 Ajusta la ecuación :



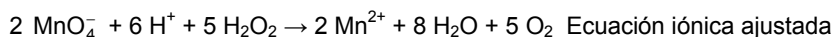
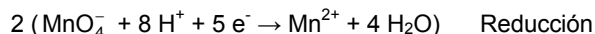
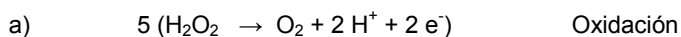
que transcurre en medio básico, por el método del ion-electrón.



12.12 En disolución acuosa y medio ácido, el ion permanganato oxida al peróxido de hidrógeno a oxígeno molecular. El ion permanganato se reduce a ion manganeso (II).

a) Escribe la ecuación iónica ajustada.

b) $10,0 \text{ cm}^3$ de peróxido de hidrógeno se acidifican con un exceso de ácido sulfúrico y se valoran con una disolución $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ de permanganato de potasio. Para alcanzar el punto final se gastan $12,0 \text{ cm}^3$ de esta disolución. Calcula la cantidad de peróxido de hidrógeno que hay en la muestra, su concentración en cantidad de sustancia y la concentración de la disolución.



b) Los mol de KMnO_4 consumidos han sido:

$$n_{\text{KMnO}_4} = V c = 0,012 \text{ (L)} \cdot 0,010 \text{ (mol L}^{-1}\text{)} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol KMnO}_4$$

Según la estequiometría de la reacción:

$$1,2 \cdot 10^{-4} \text{ (mol de MnO}_4^-) \cdot \frac{5 \text{ mol H}_2\text{O}_2}{2 \text{ mol MnO}_4^-} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol de H}_2\text{O}_2$$

La masa de peróxido de hidrógeno será :

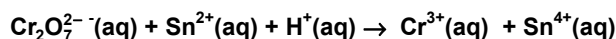
$$m_{\text{H}_2\text{O}_2} = n_{\text{H}_2\text{O}_2} M_{\text{H}_2\text{O}_2} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ (mol)} \cdot 34 \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)} = 0,0102 \text{ g H}_2\text{O}_2$$

La concentración de peróxido de hidrógeno es:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{3 \cdot 10^{-4} \text{ (mol)}}{0,01 \text{ (L)}} = 0,03 \text{ mol L}^{-1}$$

12.13 Se necesitan $12,6 \text{ mL}$ de disolución acuosa de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ de concentración $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ (disolución de color naranja) para valorar $25,0 \text{ mL}$ de otra disolución de SnCl_2 (disolución incolora).

La ecuación de la reacción redox que tiene lugar es:

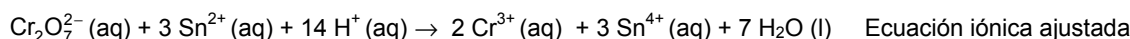
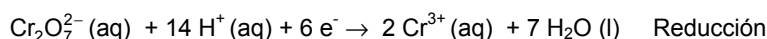
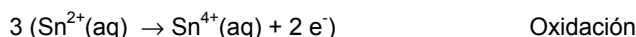


a) Ajusta la ecuación de la reacción dada.

b) Calcula la concentración de la disolución de SnCl_2 .

c) ¿Qué cantidad de SnCl_2 hay en ella?

a)



b) Los mol de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ consumidos han sido:

$$n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = V c = 12,6 \cdot 10^{-3} \text{ (L)} \cdot 0,20 \text{ (mol L}^{-1}\text{)} = 2,52 \cdot 10^{-3} \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

Según la estequiometría de la reacción ajustada:

$$2,52 \cdot 10^{-3} \text{ (mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot \frac{3 \text{ (mol Sn}^{2+}\text{)}}{1 \text{ (mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}\text{)}} = 7,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol de Sn}^{2+}$$

La concentración de la disolución de SnCl_2 es:

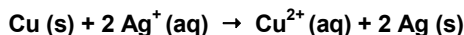
$$c = \frac{n}{V} = \frac{7,56 \cdot 10^{-3} \text{ (mol)}}{25 \cdot 10^{-3} \text{ (L)}} = 0,3 \text{ mol L}^{-1}$$

c) ¿Qué cantidad de SnCl_2 hay en ella?

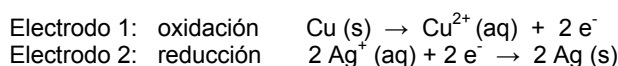
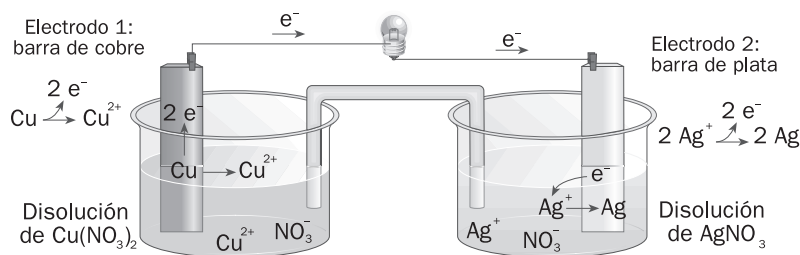
En la disolución hay $7,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de SnCl_2 , por tanto la masa de SnCl_2 es:

$$m_{\text{SnCl}_2} = n_{\text{SnCl}_2} M_{\text{SnCl}_2} = 7,56 \cdot 10^{-3} \text{ (mol)} \cdot 189,59 \text{ (g mol}^{-1}\text{)} = 1,43 \text{ g SnCl}_2$$

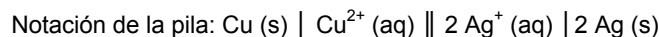
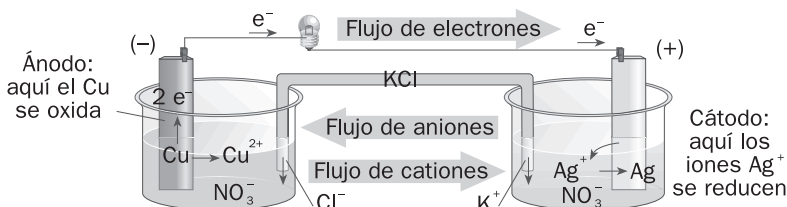
12.14 Dibuja el esquema de una pila basada en la reacción:



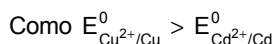
Considera que las disoluciones son de nitrato de plata y de nitrato de cobre(II) y escribe las ecuaciones de las semirreacciones que tienen lugar en cada semipila.



12.15 En la pila anterior, indica qué electrodo es el ánodo y cuál es el cátodo. Marca el sentido en que se mueven los electrones por el circuito externo y escribe la notación de la pila. La fem medida es +0,46 V.



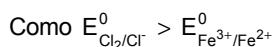
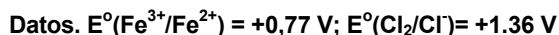
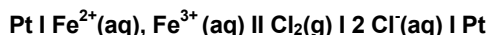
12.16 Se construye una pila conectando una barra de cobre sumergida en una disolución de Cu^{2+} (1 mol L^{-1}) con una barra de cadmio sumergida en una disolución de Cd^{2+} (1 mol L^{-1}). Calcula la fem de esta pila.



el electrodo de Cu es el cátodo y en el se produce la reducción de los iones Cu^{2+} y el ánodo es el electrodo de Cd y en el se produce la oxidación obteniéndose cadmio metálico.

$$E^0_{\text{pila}} = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ánodo}} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^0_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = +0,34 \text{ V} - (-0,40 \text{ V}) = +0,74 \text{ V}$$

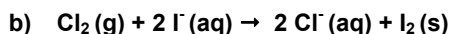
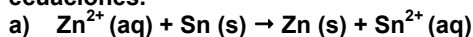
12.17 Calcula la fem estándar de la siguiente pila:



en el cátodo se produce la reducción del Cl_2 gas y en el ánodo se produce la oxidación de los iones Fe^{2+} obteniéndose Fe^{3+} .

$$E^0_{\text{pila}} = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ánodo}} = E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +1,36 \text{ V} - 0,77 \text{ V} = +0,59 \text{ V}$$

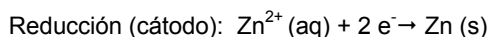
12.18 Predice si las reacciones siguientes son o no espontáneas en el sentido en que están escritas las ecuaciones.



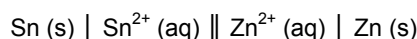
Representa para ambas el diagrama que permite calcular el E_{pila}^0 a partir de los potenciales estándar de reducción.

Datos. $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$, $E^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$, $E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^{-}) = +1,36 \text{ V}$, $E^0(\text{I}_2/\text{I}^{-}) = +0,54 \text{ V}$

a) La reacción redox en el sentido indicado, es la suma de dos semireacciones:



El diagrama de la pila que permitiría calcular el E_{pila}^0 sería:

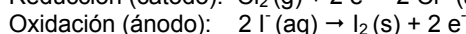
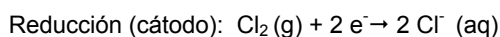


El E_{pila}^0 para esta reacción es:

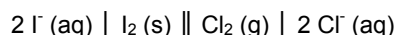
$$E_{\text{pila}}^0 = E_{\text{cátodo}}^0 - E_{\text{ánodo}}^0 = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,76 \text{ V} - (-0,14 \text{ V}) = -0,62 \text{ V}$$

Este valor negativo indica que la reacción no es espontánea en el sentido que está escrita.

b) La reacción dada es la suma de las dos semireacciones siguientes:



El diagrama de la pila que permitiría calcular el E_{pila}^0 sería:



El E_{pila}^0 para esta reacción valdría:

$$E_{\text{pila}}^0 = E_{\text{cátodo}}^0 - E_{\text{ánodo}}^0 = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^{-}}^0 - E_{\text{I}_2/\text{I}^{-}}^0 = +0,36 \text{ V} - 0,54 \text{ V} = +0,82 \text{ V}$$

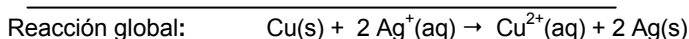
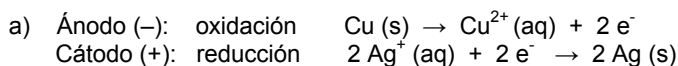
E_{pila}^0 es positivo, por tanto, la reacción es espontánea en el sentido dado.

12.19 Se dispone de una lámina de cobre y de otra de plata, y de disoluciones acuosas de concentración $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de sales de estos dos iones. Se quiere construir una pila.

a) Escribe las semirreacciones de oxidación y de reducción y la reacción global de la pila. ¿Qué electrodo es el ánodo y cuál es el cátodo?

b) Representa la notación de la pila y calcula su *fem*.

Datos. $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ V}$; $E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}^0 = +0,80 \text{ V}$



b) Notación de la pila: $\text{Cu}(\text{s}) \mid \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \parallel 2 \text{Ag}^{+}(\text{aq}) \mid 2 \text{Ag}(\text{s})$

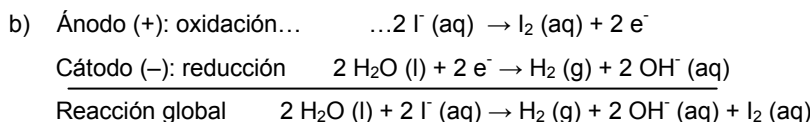
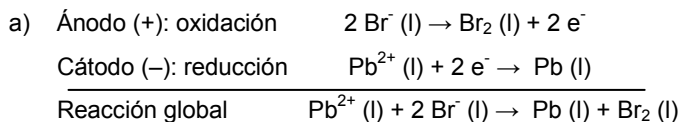
$$E_{\text{pila}}^0 = E_{\text{cátodo}}^0 - E_{\text{ánodo}}^0 = E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}^0 - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,80 \text{ V} - 0,34 \text{ V} = +0,46 \text{ V}$$

12.20 Escribe las ecuaciones de las semirreacciones y de la reacción global de la electrólisis de las siguientes sustancias.

a) Bromuro de plomo(II) fundido.

b) Disolución de yoduro de potasio.

Dato. Se sabe que el ion $I^- (aq)$ tiene un potencial de oxidación mayor que el del agua neutra



12.21 Se realiza la electrólisis de una disolución acuosa de $ZnCl_2$. ¿Durante cuánto tiempo debe estar circulando una corriente de 2,00 A para que se depositen en el cátodo 25,0 g de cinc?
Dato. $M_{Zn} = 65,39 \text{ g mol}^{-1}$

La semireacción en el cátodo es: $Zn^{2+} (aq) + 2 e^- \rightarrow Zn(s)$,

Los mol de Zn que se depositan en el cátodo son : $n_{Zn} = \frac{25 \text{ (g Zn)}}{65,39 \text{ (g mol}^{-1})} = 0,382 \text{ mol de Zn}$

Los mol de electrones que circulan por la cuba electrolítica son: $n_{e^-} = n_{Zn} \cdot Z = 0,382 \text{ (mol)} \cdot 2 = 0,764 \text{ mol } e^-$.

Como $n_{e^-} = \frac{Q}{F}$, podemos calcular la carga eléctrica: $Q = n_{e^-} \cdot F = 0,764 \text{ (mol)} \cdot 9,65 \cdot 10^4 \text{ (C mol}^{-1}) = 73788 \text{ C}$

También la carga eléctrica se puede expresar: $Q = I t$, por tanto:

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{73788 \text{ (C)}}{2,00 \text{ (A)}} = 36894 \text{ s}$$

12.22 ¿Qué volumen de cloro medido a 0 °C y 10^5 Pa se produce cuando se hace pasar una corriente eléctrica de 3,00 A durante 2 horas a través de cloruro de sodio fundido?

Datos. $R = 8,31 \text{ J K mol}^{-1}$; $V_m (0^\circ \text{C}, 10^5 \text{Pa}) = 22,7 \text{ L mol}^{-1}$

La semireacción en el cátodo es: $Cl_2 (g) + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^- (aq)$

La carga eléctrica se puede calcular : $Q = I t = 3,00 \text{ (A)} \cdot 7200 \text{ (s)} = 21600 \text{ C}$

Los moles de electrones que circulan serán: $n_{e^-} = \frac{Q}{F} = \frac{21600 \text{ (C)}}{9,65 \cdot 10^4 \text{ (C mol}^{-1})} = 0,224 \text{ mol de electrones}$

Calculamos los moles de cloro: $n_{Cl_2} = \frac{n_{e^-}}{Z} = \frac{0,224 \text{ (mol)}}{2} = 0,112 \text{ mol } Cl_2$

El volumen de cloro en las condiciones indicadas será:

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{0,112 \text{ (mol)} \cdot 8,31 \text{ (JK mol}^{-1}) \cdot 273 \text{ (K)}}{10^5 \text{ (Pa)}} = 2,54 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 2,54 \text{ litros}$$

12.23 Teniendo en cuenta los potenciales de electrodo de reducción de los pares $Ag^+ / Ag (+0,80 \text{ V})$,

$Mg^{2+} / Mg (-2,37 \text{ V})$, $Fe^{2+} / Fe (-0,44 \text{ V})$, $Sn^{2+} / Sn (-0,14 \text{ V})$, razona cuáles de los metales siguientes puede usarse como ánodo de sacrificio: plata, magnesio, estaño

Se usará como ánodo de sacrificio, aquel metal que se oxide en vez del hierro. Se oxidará el metal que tenga un potencial de reducción menor que el del Fe^{2+} / Fe , es decir el magnesio.

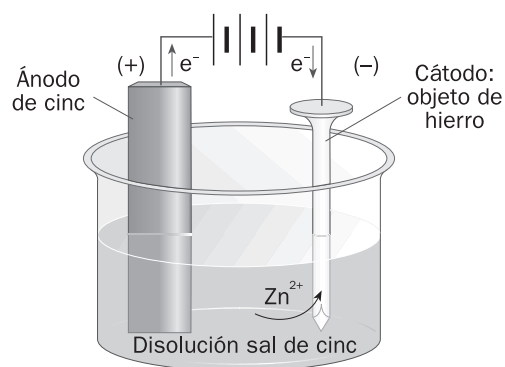
- 12.24** Dibuja una cuba electrolítica que se pudiera utilizar para galvanizar con cinc un objeto de hierro. Calcula la carga eléctrica necesaria para recubrir el objeto con 212,5 g de cinc

$$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn} \quad Z = 2 \text{e}^{-}$$

$$n_{\text{Zn}} = \frac{212,5 (\text{g Zn})}{65,39 (\text{g mol}^{-1})} = 3,25 \text{ mol de Zn}$$

$$n_{\text{e}^{-}} = n_{\text{Zn}} \cdot Z = 3,25 (\text{mol}) \cdot 2 = 6,5 \text{ mol e}^{-}$$

$$Q = n_{\text{e}^{-}} \cdot F = 6,5 (\text{mol}) \cdot 9,65 \cdot 10^4 (\text{C mol}^{-1}) = 627250 \text{ C}$$



EJERCICIOS Y PROBLEMAS

EVOLUCIÓN DEL CONCEPTO DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN. UNA DEFINICIÓN MÁS AMPLIA DEL CONCEPTO OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

- 12.25** En las siguientes reacciones redox, indica qué elemento se oxida y qué elemento se reduce, desde el punto de vista de la ganancia o pérdida de oxígeno, o de la ganancia o pérdida de hidrógeno. Téngase en cuenta que la combinación del oxígeno libre (dioxígeno) con otro elemento supone una reducción del oxígeno.

- $\text{PbO (s)} + \text{CO (g)} \rightarrow \text{Pb (s)} + \text{CO}_2 (\text{g})$
- $\text{C (s)} + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g})$
- $\text{CO (g)} + 2 \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH (l)}$
- $\text{CO (g)} + 3 \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O (l)}$

- El plomo se reduce porque pierde oxígeno, el carbono se oxida porque lo gana
- El carbono se oxida porque gana oxígeno y por tanto el oxígeno se reducirá
- El carbono se reduce porque gana hidrógeno y el hidrógeno se oxida porque gana oxígeno.
- El carbono se reduce porque gana hidrógeno y el hidrógeno se oxida porque gana oxígeno.

- 12.26** Añade los electrones en el lado apropiado de las siguientes semirreacciones para igualarlas eléctricamente y describe el proceso como una oxidación o como una reducción.

- $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^{+}$
- $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^{+}$
- $\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{O}^{2-}$
- $\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}^{-}$

- $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^{+} + \text{e}^{-}$ Oxidación
- $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^{+} + 2 \text{e}^{-}$ Oxidación
- $\text{O}_2 + 4 \text{e}^{-} \rightarrow 2 \text{O}^{2-}$ Reducción
- $\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^{-} \rightarrow 2 \text{Cl}^{-}$ Reducción

12.27 Razona, desde el punto de vista electrónico, cuál es el elemento que se oxida y cuál es el que se reduce en las siguientes reacciones.

- a) $2 \text{Zn (s)} + \text{O}_2 \text{(g)} \rightarrow 2 \text{ZnO (s)}$
 b) $\text{Fe (s)} + \text{Cl}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{FeCl}_2 \text{(s)}$
 c) $\text{Zn (s)} + 2 \text{H}^+ \text{(aq)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} \text{(aq)} + \text{H}_2 \text{(g)}$
 d) $\text{Zn (s)} + \text{Cu}^{2+} \text{(aq)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} \text{(aq)} + \text{Cu (s)}$

Desde el punto de vista electrónico, se oxidará el elemento que pierda electrones y el que gane electrones se reducirá, por tanto:

- a) Se reduce el oxígeno y se oxida el cinc.
 b) Se reduce el cloro y se oxida el hierro.
 c) Se reduce el ión H^+ y se oxida el cinc.
 d) Se reduce el Cu^{2+} y se oxida el cinc.

12.28 Razona, desde el punto de vista electrónico, por qué se han oxidado o reducido los elementos que participan en las reacciones del ejercicio 25.

Ten en cuenta que el oxígeno es el elemento más electronegativo de todos los que aparecen y que basta con una separación parcial de los electrones para que podamos considerar que un átomo se ha oxidado.

En el caso de las sustancias moleculares, es aconsejable escribir la fórmula desarrollada para poder apreciar mejor el desplazamiento de los electrones que forman los enlaces

Desde el punto de vista electrónico, un elemento se oxida cuando sufre una pérdida total o parcial en el control de los electrones de valencia y un elemento se reduce cuando sufre una ganancia total o parcial en el control de los electrones de valencia, por tanto:

- a) El plomo se reduce y el carbono se oxida.
 b) El carbono se oxida y el oxígeno se reduce.
 c) El carbono se reduce y el hidrógeno se oxida.
 d) El carbono se reduce y el hidrógeno se oxida.

12.29 Indica qué especie química es la oxidante y cuál es la reductora en las ecuaciones que aparecen en los ejercicios 25 y 27.

Soluciones ejercicio 25:

	Oxidante	Reductor
a)	O_2	Zn
b)	Cl_2	Fe
c)	H^+	Zn
d)	Cu^{2+}	Zn

Soluciones ejercicio 27:

	Oxidante	Reductor
a)	PbO	CO
b)	O_2	C
c)	CO	H_2
d)	CO	H_2

Solucionario

12.30 Escribe las ecuaciones en forma iónica neta de las siguientes reacciones redox. A continuación escribe las semiecuaciones de oxidación y de reducción.

- a) $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{Na}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{NaCl}(\text{s})$
b) $\text{Mg}(\text{s}) + 2 \text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{MgCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$
c) $\text{Zn}(\text{s}) + \text{CuSO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{ZnSO}_4(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$
d) $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{NaBr}(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{NaCl}(\text{aq}) + \text{Br}_2(\text{l})$
e) $\text{Cu}(\text{s}) + 2 \text{AgNO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) + 2 \text{Ag}(\text{s})$

a) Ecuación iónica neta: $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{Na}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{s}) + 2 \text{Na}^+(\text{s})$

Reducción. $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{s})$

Oxidación. $2 \text{Na}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Na}^+(\text{s}) + 2 \text{e}^-$

b) Ecuación iónica neta: $\text{Mg}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$

Reducción. $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$

Oxidación. $\text{Mg}(\text{s}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$

c) Ecuación iónica neta: $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$

Reducción. $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$

Oxidación. $\text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$

d) Ecuación iónica neta: $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{Na}^+(\text{aq}) + 2 \text{Br}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Na}^+(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{Br}_2(\text{g})$

Reducción. $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$

Oxidación. $2 \text{Br}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^-$

e) Ecuación iónica neta: $\text{Cu}(\text{s}) + 2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + 2 \text{NO}_3^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{NO}_3^-(\text{aq}) + 2 \text{Ag}(\text{s})$

Reducción. $2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Ag}(\text{s})$

Oxidación. $\text{Cu}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$

12.31 Indica cuál es la especie oxidante y cuál es la especie reductora en cada una de las reacciones del ejercicio 30

	Oxidante	Reductor
a)	Cl_2	Na
b)	H^+	Mg
c)	Cu^{2+}	Zn
d)	Cl_2	Br^-
e)	Ag^+	Ag

NÚMERO DE OXIDACIÓN

12.32 Cuál es el número de oxidación de los elementos subrayados en las moléculas e iones siguientes?

- | | |
|--|---|
| a) <u>S</u> ₈ | f) <u>N</u> O ₂ |
| b) <u>P</u> H ₃ | g) <u>N</u> ₂ <u>O</u> ₅ |
| c) <u>P</u> ₂ <u>O</u> ₅ | h) <u>H</u> <u>N</u> O ₃ |
| d) <u>H</u> Cl | i) <u>Cr</u> O ₄ ²⁻ |
| e) Li <u>H</u> | j) <u>Cr</u> ₂ <u>O</u> ₇ ²⁻ |

a) 0; b) -3; c) +5; d) +1; e) -1; f) +4; g) +5; -2; h) +5; i) +6; j) +6;

12.33 ¿Cuál es el número de oxidación del nitrógeno en cada uno de los siguientes iones o moléculas?

NH₃, N₂H₄, NH₂OH, N₂, N₂O, NO, NO₂, NO₃⁻

- a) ¿Cuál es la especie química en la que el N está más reducido?
 b) ¿En cuál está más oxidado?
 c) ¿En cuál no está ni oxidado ni reducido?

Deducimos los números de oxidación: ⁻³NH₃, ⁻²NH₄, ⁻¹NH₂OH, ⁰N₂, ⁺¹N₂O, ⁺²NO, ⁺⁴NO₂, ⁺⁵NO₃⁻

- a) NH₃
 b) NO₃⁻
 c) N₂

12.34 ¿Cuál es el número de oxidación del C en los siguientes compuestos?

CH₄, CH₃CH₃, CH₂CH₂, CHCH, CH₃CH₂OH, CH₃CHO, CH₃COOH, COOHCOOH, CO₂

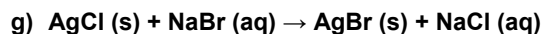
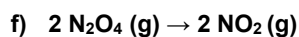
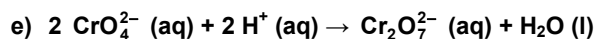
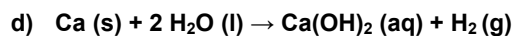
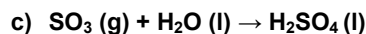
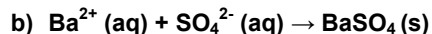
⁻⁴CH₄, ⁻³CH₃⁻³CH₃, ⁻²CH₂⁻²CH₂, ⁻¹CH⁻¹CH, ⁻³CH₃⁻¹CH₂OH,
⁻³CH₃⁺¹CHO, ⁻³CH₃⁺³COOH, ⁺³COOH⁺³COOH, ⁺⁴CO₂

12.35 En las siguientes reacciones redox, indica qué elemento se oxida y cuál se reduce. Indica cuál es el agente oxidante y cuál el agente reductor.

- a) PbO (s) + CO (g) → Pb (s) + CO₂ (g)
 b) CuO (s) + 2 NH₃ (g) → 3 Cu (s) + 3 H₂O (l) + N₂ (g)
 c) Mg (s) + H₂SO₄ (aq) → MgSO₄ (aq) + H₂ (g)
 d) MnO₂ (s) + 4 HCl (aq) → MnCl₂ (aq) + 2 H₂O (l) + Cl₂ (g)

- a) Se oxida el carbono del CO, pues pasa de n.º de oxidación +2 a +4 y por tanto será el reductor.
 Se reduce el plomo del PbO pues pasa de n.º de oxidación +2 a 0 y por tanto será el oxidante.
 b) Se oxida el nitrógeno del NH₃, pues su n.º de oxidación cambia de -3 a 0 y será el reductor
 Se reduce el cobre de CuO, su n.º de oxidación cambia de +2 a 0, y será el oxidante.
 c) Se oxida el Mg, su n.º de oxidación pasa de 0 a +2, será el reductor
 Se reduce el hidrógeno del H₂SO₄, su n.º de oxidación cambia de +1 a 0, y será el oxidante.
 d) Se oxida el cloro del HCl, su n.º de oxidación cambia de -1 a 0 y por tanto será el reductor
 Se reduce el manganeso del MnO₂, su n.º de oxidación cambia de +4 a +2, y por tanto será el oxidante.

12.36 ¿Cuáles de las siguientes reacciones son redox? Identifica, en las que sí lo sean, la especie que se oxida (reductor) y la especie que se reduce (oxidante).

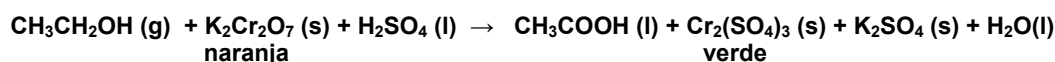


- a) No es redox: no cambian los números de oxidación de ningún elemento, por tanto ninguna especie se oxida o se reduce
- b) No es redox: no cambian los números de oxidación de ningún elemento, por tanto ninguna especie se oxida o se reduce
- c) No es redox: no cambian los números de oxidación de ningún elemento, por tanto ninguna especie se oxida o se reduce
- d) El Ca se oxida su número de oxidación pasa de 0 a +2, será el reductor El hidrógeno del agua se reduce, su número de oxidación pasa de +1 a 0, será el oxidante.
- e) No es redox: no cambian los números de oxidación de ningún elemento, por tanto ninguna especie se oxida o se reduce
- f) No es redox: no cambian los números de oxidación de ningún elemento, por tanto ninguna especie se oxida o se reduce
- g) No es redox: no cambian los números de oxidación de ningún elemento, por tanto ninguna especie se oxida o se reduce.

AJUSTE DE REACCIONES REDOX

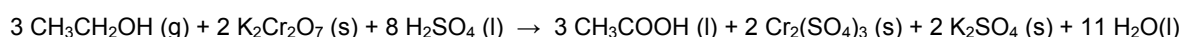
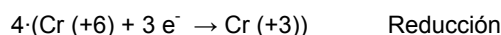
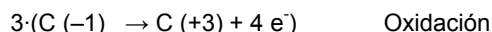
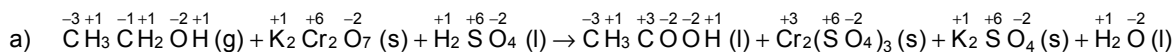
12.37 En un control policial de alcoholemia, el conductor debe soplar a través de un tubo que contiene unos cristallitos naranjas de dicromato de potasio.

Si el aire espirado lleva vapores de etanol (alcohol etílico), los cristallitos se vuelven verdes. La reacción producida es:



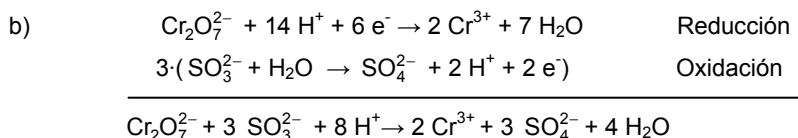
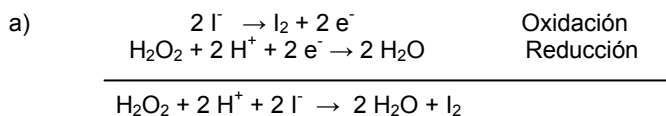
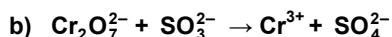
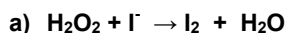
a) Ajusta la ecuación por el método del número de oxidación.

b) ¿Cuál es el agente oxidante? ¿Cuál el reductor?

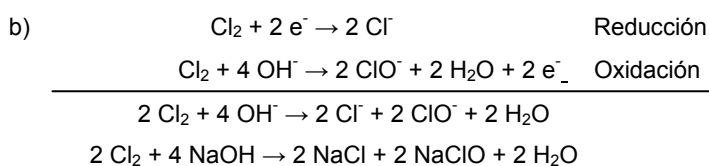
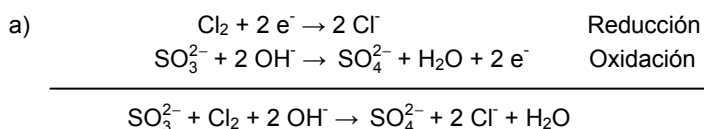
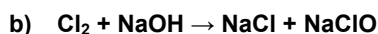
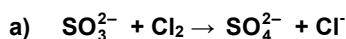


b) El agente oxidante es aquel que sufre la reacción de reducción: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. El agente reductor es aquel que sufre la reacción de oxidación: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

12.38 Completa e iguala las siguientes ecuaciones de reacciones redox en solución ácida por el método del ion-electrón.



12.39 Completa e iguala las ecuaciones de las siguientes reacciones redox en solución básica, por el método del ion -electrón.

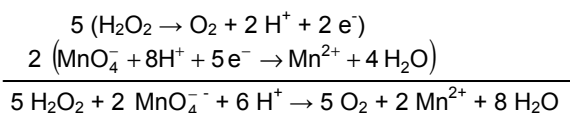


12.40 El peróxido de hidrógeno puede actuar como reductor, oxidándose a O_2 . Sin embargo, se trata de un reductor bastante débil y solo puede reducir a los oxidantes más energéticos. Por ejemplo, el H_2O_2 reduce el ion permanganato a ion manganeso (II) si el medio es ácido, o a dióxido de manganeso si el medio es básico.

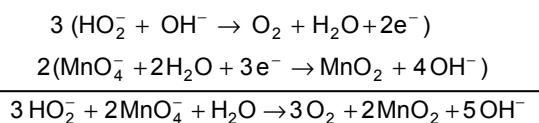
Escribe y ajusta las dos ecuaciones iónicas correspondientes a la reducción del agua oxigenada en medio ácido y en medio básico.

Nota. En medio básico, el H_2O_2 se encuentra disociado en forma de ion HO_2^- .

Ajuste en medio ácido:



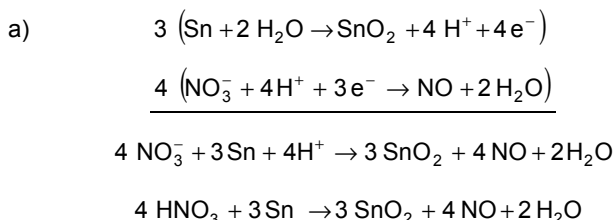
Ajuste en medio básico:



VALORACIONES REDOX. CÁLCULOS EN REACCIONES REDOX.

12.41 Al reaccionar el estaño con el ácido nítrico, el estaño se oxida a SnO_2 y se desprende NO.

- a) Escribe la ecuación ajustada de la reacción.
 b) Si el estaño forma parte de una aleación y de 1,00 kg de la misma se obtienen 0,382 kg de dióxido de estaño, halla el porcentaje de estaño en la aleación



$$b) n_{\text{SnO}_2} = \frac{m}{M_{\text{SnO}_2}} = \frac{382(\text{g})}{150,69(\text{g mol}^{-1})} = 2,53 \text{ mol SnO}_2$$

Según la estequiometría de la reacción con 3 mol de estaño se obtienen también 3 mol de dióxido de estaño, por tanto, para obtener 2,53 mol se necesitarán los mismos de estaño.

$$m_{\text{Sn}} = n_{\text{Sn}} M_{\text{Sn}} = 2,53(\text{mol}) \cdot 118,69(\text{g mol}^{-1}) = 300,88 \text{ g Sn}$$

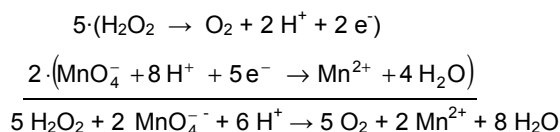
Como tenemos 1000 g de aleación, el porcentaje de estaño en la misma es .

$$100 (\text{g aleación}) \cdot \frac{300,88(\text{g Sn})}{1000(\text{g aleación})} = 30,09\% \text{ Sn}$$

12.42 En una farmacia se compró un frasco de agua oxigenada (diluida en agua). Una muestra de 1,00 g, tomada de dicho frasco, se acidificó con ácido sulfúrico y luego se valoró con una disolución $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ de KMnO_4 , necesiándose 17,6 mL de esta. (El H_2O_2 se oxida a O_2 y el MnO_4^- , se reduce a Mn^{2+}).

- a) Escribe la ecuación iónica ajustada de la valoración.
 b) ¿Cuál es la masa de H_2O_2 que ha reaccionado con el permanganato?
 c) ¿Qué porcentaje, en masa, de agua oxigenada contiene el frasco comprado en la farmacia?

a) Ajustamos la reacción en medio ácido:



Ecuación ajustada: $5 \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{KMnO}_4 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5 \text{O}_2 + 2 \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8 \text{H}_2\text{O}$

$$b) n_{\text{KMnO}_4} = 0,20 (\text{mol L}^{-1}) \cdot 0,0176 (\text{L}) = 3,52 \cdot 10^{-3} \text{ mol KMnO}_4$$

Según la estequiometría de la reacción 2 mol de KMnO_4 reaccionan con 5 mol de H_2O_2 , por tanto:

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = 3,52 \cdot 10^{-3} \text{ mol KMnO}_4 \cdot \frac{5 \text{ mol H}_2\text{O}_2}{2 \text{ mol KMnO}_4} = 8,80 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}_2\text{O}_2 \text{ reaccionan}$$

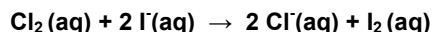
$$m_{\text{H}_2\text{O}_2} = n_{\text{H}_2\text{O}_2} M_{\text{H}_2\text{O}_2} = 8,80 \cdot 10^{-3} (\text{mol}) \cdot 34 (\text{g mol}^{-1}) = 0,30 \text{ g H}_2\text{O}_2 \text{ reaccionan}$$

c) Como tenemos 1,00 g de muestra y reaccionan 0,30 g de H_2O_2 , el porcentaje es :

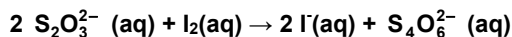
$$100 (\text{g muestra}) \cdot \frac{0,30(\text{g H}_2\text{O}_2)}{1,00(\text{g muestra})} = 30\% \text{ H}_2\text{O}_2$$

12.43 Las disoluciones reductoras de iones tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) pueden ser usadas para valorar agentes oxidantes como el yodo, I_2 (aq). Durante la valoración el ion tiosulfato se oxida a ion tetrationato, $S_4O_6^{2-}$.

Mediante esta reacción podemos, por ejemplo, valorar el cloro, Cl_2 (aq), de una disolución, añadiendo I^- (aq) en exceso a la solución de cloro:



y valorando con $S_2O_3^{2-}$ (aq) el I_2 producido:



Se toma una muestra de 20,0 mL de una disolución de cloro, se añade KI en exceso y se valora el I_2 producido, utilizando almidón como indicador. Si se gastan 15,2 mL de una disolución de $S_2O_3^{2-}$ 0,010 mol L^{-1} hasta hacer desaparecer el color azul de la disolución, ¿cuál es la concentración de cloro de la disolución inicial?

$$n_{S_2O_3^{2-}} = 0,010 \text{ (mol } L^{-1}) \cdot 0,0152 \text{ (L)} = 1,52 \cdot 10^{-4} \text{ mol } S_2O_3^{2-}$$

Según la estequiometría de la reacción 2 mol de $S_2O_3^{2-}$ reaccionan con 1 mol de I_2 , por tanto

$$n_{I_2} = 1,52 \cdot 10^{-4} \text{ (mol } S_2O_3^{2-}) \cdot \frac{1 \text{ (mol } I_2)}{2 \text{ (mol } S_2O_3^{2-})} = 7,60 \cdot 10^{-5} \text{ mol } I_2 \text{ reaccionan}$$

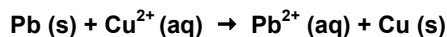
Fijándonos en la primera reacción para obtener 1 mol de I_2 , necesitamos 1 mol de Cl_2 , entonces:

$$n_{Cl_2} = n_{I_2} = 7,60 \cdot 10^{-5} \text{ mol } Cl_2$$

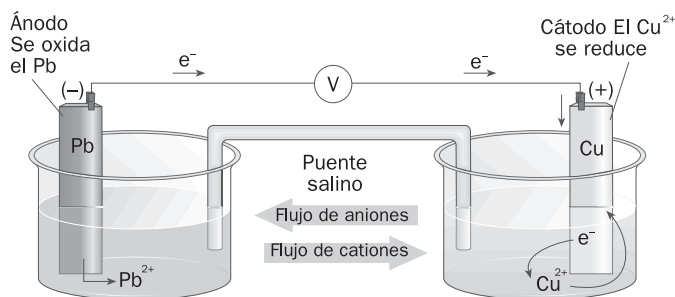
$$c = \frac{n \cdot \text{moles}}{V} = \frac{7,60 \cdot 10^{-5} \text{ (mol } I_2)}{0,02 \text{ (L)}} = 3,80 \cdot 10^{-3} \text{ mol } L^{-1}$$

PILAS GALVÁNICAS

12.44 Considera una pila en la que se produce la siguiente reacción:



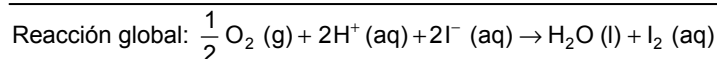
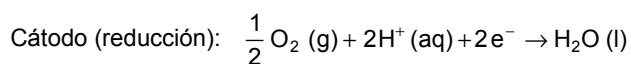
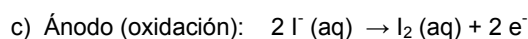
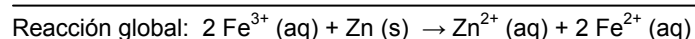
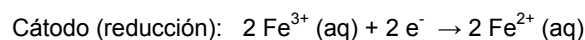
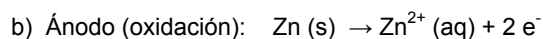
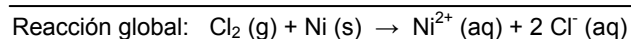
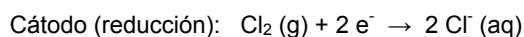
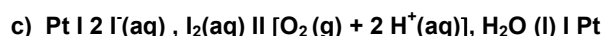
- Escribe las semiecuaciones de las semirreacciones que tienen lugar en cada semipila.
 - Dibuja un esquema de la pila. Indica el ánodo y el cátodo, el sentido de movimiento de los electrones en el circuito externo y el movimiento de los iones en la solución y en el puente salino.
 - Escribe la notación de la pila
- Ánodo (oxidación): $Pb(s) \rightarrow Pb^{2+}(aq) + 2 e^-$
Cátodo (reducción): $Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Cu(s)$
 - Esquema de la pila:



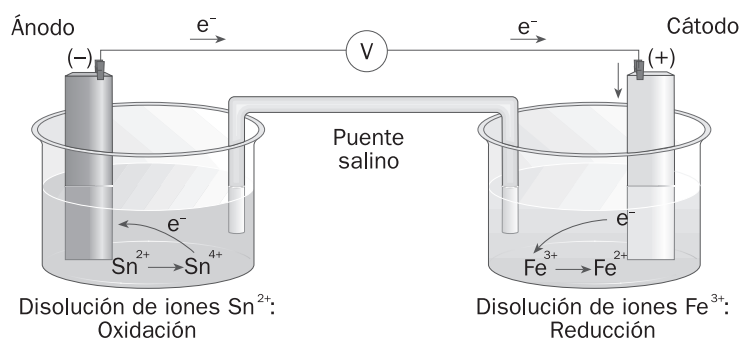
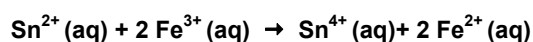
- Notación de la pila: $Pb(s) | Pb^{2+}(aq) || Cu^{2+}(aq) | Cu(s)$

Solucionario

12.45 Escribe las ecuaciones de las semirreacciones y la ecuación de la reacción global que se producen en las pilas siguientes e indica cuáles son el ánodo y el cátodo.



12.46 Dibuja el esquema de una pila basada en la reacción siguiente y escribe su notación:



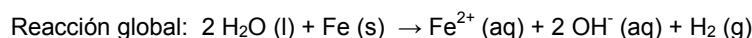
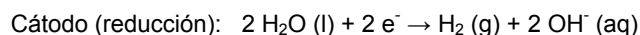
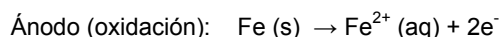
Notación de la pila: $\text{Sn}^{2+} (\text{aq}) \mid \text{Sn}^{4+} (\text{aq}) \parallel 2 \text{Fe}^{3+} (\text{aq}) \mid 2 \text{Fe}^{2+} (\text{aq})$

**POTENCIAL ESTÁNDAR DE REDUCCIÓN. CÁLCULO DE LA FEM DE UNA PILA.
PREDICCIÓN DE REACCIONES REDOX.**

12.47 Observa las semirreacciones siguientes y sus potenciales estándar de reducción.

Semirreacción	E° (V)
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$	+ 1,36
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Br}^-(\text{aq})$	+ 1,09
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+ 0,77
$\text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq})$	+ 0,54
$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0,00
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$	- 0,13
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	- 0,44
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	- 0,76
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1,66
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2,37

- a) ¿Qué semipila se utiliza como referencia para determinar estos potenciales de reducción?
- b) ¿Qué significa que sean potenciales estándar?
- c) ¿Qué especie química de la tabla es el agente oxidante más fuerte y cuál el agente reductor más fuerte?
- d) ¿Qué especies químicas pueden oxidar los iones $\text{I}^-(\text{aq})$ a yodo?
- e) Escribe la ecuación de la reacción que se producirá si se coloca un clavo de hierro en una solución de sulfato de hierro (II).
- a) Por acuerdo internacional, el electrodo de referencia es el electrodo estándar de hidrógeno. La semireacción de la semipila será: $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$
- b) Que la concentración de todos los iones implicados en la reacción es $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, la presión de los gases es de 10^5 Pa y la temperatura 25°C .
- c) El agente oxidante más fuerte es el que tenga mayor potencial estándar de reducción, por tanto el $\text{Cl}_2(\text{g})$. El agente reductor más fuerte será el que tenga menor potencial estándar de reducción, es decir el $\text{Mg}(\text{s})$.
- d) Las especies químicas capaces de oxidar los iones $\text{I}^-(\text{aq})$ a I_2 , serán aquellas que tengan un potencial estándar de reducción mayor que $E^{\circ}(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0,54 \text{ V}$. Estas son: $\text{Cl}_2(\text{g})$, $\text{Br}_2(\text{l})$ y $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$.
- e) Al colocar un clavo de hierro en solución acuosa, el agua será capaz de oxidar el clavo de hierro puesto que: $E^{\circ}(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 + \text{OH}^-) = -0,42 \text{ V} > E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$, las semireacciones que tendrán lugar serán:



12.48 Utilizando los datos de la tabla de potenciales estándar de reducción, determina:

- a) Un agente reductor capaz de reducir los iones $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ a $\text{Zn}(\text{s})$, pero no los $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ a $\text{Mg}(\text{s})$.
 b) Un agente oxidante capaz de oxidar los iones $\text{I}^{-}(\text{aq})$ a $\text{I}_2(\text{aq})$, pero no los iones $\text{Cl}^{-}(\text{aq})$ a $\text{Cl}_2(\text{g})$.

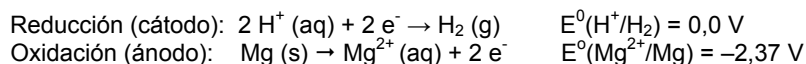
- a) El agente reductor será aquel que tenga un potencial estándar de reducción mayor que $E^{\circ}(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$ y menor que $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ y corresponde al aluminio puesto que $E^{\circ}(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$.
 b) El agente oxidante será aquel que tenga un potencial estándar de reducción mayor que $E^{\circ}(\text{I}_2/\text{I}^{-}) = +0,54 \text{ V}$ y menor que $E^{\circ}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^{-}) = +1,36 \text{ V}$ y corresponden a: $\text{Br}_2(\text{l})$ o al ión $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$.

12.49 Razona cuáles de las siguientes reacciones se producen espontáneamente en condiciones estándar, comparando los potenciales estándar de reducción de las semireacciones.

- a) $\text{Mg}(\text{s}) + 2 \text{H}^{+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$
 b) $2 \text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{Sn}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Ag}(\text{s}) + \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$
 c) $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Pb}(\text{s}) + 2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$
 d) $\text{Br}_2(\text{l}) + \text{Cl}^{-}(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Br}^{-}(\text{aq}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

Datos. $E^{\circ}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$;
 $E^{\circ}(\text{Br}_2/\text{Br}^{-}) = +1,09 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$

a) La reacción redox en el sentido indicado, es la suma de dos semireacciones:



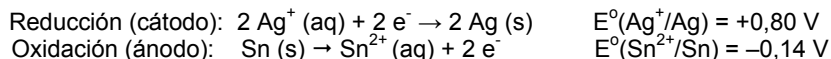
Como el valor del potencial estándar de reducción $E^{\circ}(\text{H}^{+}/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$ es mayor que el correspondiente a $E^{\circ}(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$, indica que los iones H^{+} , son capaces de oxidar el $\text{Mg}(\text{s})$ a Mg^{2+} y por tanto la reacción será espontánea en el sentido indicado.

El E°_{pila} para esta reacción valdría:

$$E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}} = E^{\circ}_{\text{H}^{+}/\text{H}_2} - E^{\circ}_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = 0,0 \text{ V} - (-2,37 \text{ V}) = +2,37 \text{ V}$$

Este valor positivo indica que la reacción es espontánea en el sentido que está escrita.

b) La reacción redox en el sentido indicado, es la suma de dos semireacciones:

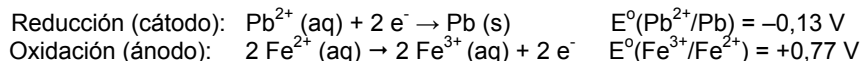


Como el valor del potencial estándar de reducción $E^{\circ}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$ es mayor que el correspondiente a $E^{\circ}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$, indica que los iones Ag^{+} , son capaces de oxidar el $\text{Sn}(\text{s})$ a Sn^{2+} y por tanto la reacción será espontánea en el sentido indicado. El E°_{pila} para esta reacción valdría:

$$E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}} = E^{\circ}_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} - E^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = 0,80 \text{ V} - (-0,14 \text{ V}) = +0,94 \text{ V}$$

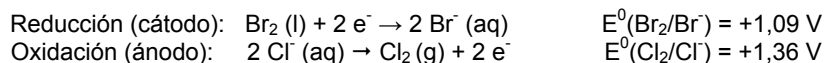
Este valor positivo indica que la reacción es espontánea en el sentido que está escrita

c) La reacción redox en el sentido indicado, es la suma de dos semireacciones:



Como el valor del potencial estándar de reducción $E^{\circ}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$ es menor que el correspondiente a $E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$, indica que los iones Pb^{2+} no son capaces de oxidar los iones Fe^{2+} y por tanto la reacción no será espontánea en el sentido indicado. La reacción espontánea será la inversa de la dada.

d) La reacción redox en el sentido indicado, es la suma de dos semireacciones:



Como el valor del potencial estándar de reducción $E^{\circ}(\text{Br}_2/\text{Br}^{-}) = +1,09 \text{ V}$ es menor que el correspondiente a $E^{\circ}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^{-}) = +1,36 \text{ V}$, indica que el $\text{Br}_2(\text{l})$ no es capaz de oxidar los iones Cl^{-} a $\text{Cl}_2(\text{g})$ y por tanto la reacción no será espontánea en el sentido indicado. La reacción espontánea será la inversa de la dada.

12.50 Justifica si se producirá reacción en cada uno de los casos siguientes. En caso afirmativo, escribe la ecuación de la reacción y, en caso contrario, explica por qué no se produce. La concentración de las disoluciones es 1 mol L^{-1} .

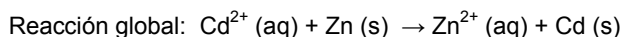
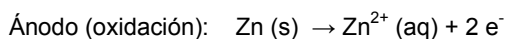
- Introducimos un trozo de cadmio en una disolución de sulfato de cinc.
- Introducimos un trozo de cinc en una disolución de sulfato de cadmio.
- Introducimos un trozo de plata en una disolución de ácido clorhídrico.
- Introducimos un trozo de cobre en una disolución de ácido nítrico.

Datos. $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$;

$E^\circ(\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq})/\text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})) = +0,96 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$

- Para que se produjera reacción el trozo de cadmio tendría que ser capaz de reducir a los iones Zn^{2+} a Zn metálico, para ello es necesario que $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) > E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$. Sin embargo, observando los datos: $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V} > E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$, y por tanto no se producirá reacción.
- Para que se produjera reacción el trozo de cinc tendría que ser capaz de reducir a los iones Cd^{2+} a Cd metálico, para ello es necesario que $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) > E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$.

Observando los datos: $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V} > E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$, por tanto se producirá reacción:

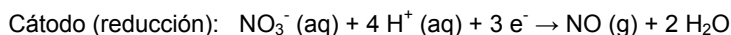
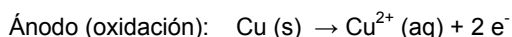


- Para que se produjera reacción el trozo de plata tendría que ser capaz de oxidar los iones Cl^- a $\text{Cl}_2(\text{g})$, para ello es necesario que $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) > E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$.

Sin embargo, observando los datos: $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V} < E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ V}$, y por tanto no se producirá reacción.

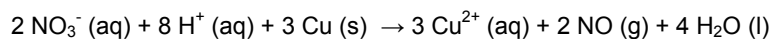
- Para que se produjera reacción el trozo de cobre tendría que ser capaz de reducir a los iones NO_3^- a $\text{NO}(\text{g})$, para ello es necesario que $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) > E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$.

Observando los datos: $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = +0,96 \text{ V} > E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$, y por tanto se producirá reacción:



Para ajustar la reacción, multiplicamos la reacción de oxidación por 3 y la de reducción por 2 y sumamos:

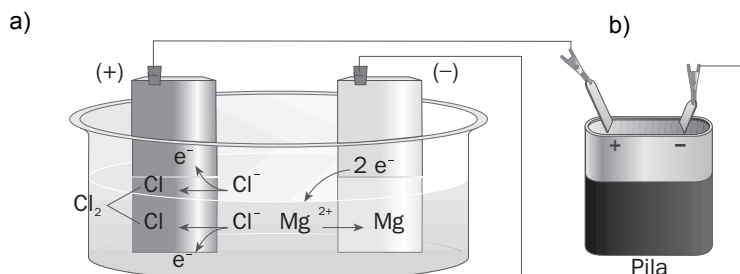
Reacción global ajustada:



ELECTRÓLISIS. CÁLCULOS ELECTROLÍTICOS.

12.51 En la electrólisis del MgCl_2 fundido se obtiene magnesio metálico y cloro.

- a) Dibuja la cuba electrolítica e indica el nombre y la polaridad del electrodo donde se obtiene el magnesio y del electrodo donde se desprende el cloro.
- b) Escribe las semiecuaciones de las semirreacciones que tienen lugar en cada electrodo y la ecuación de la reacción global.



- b)
- Ánodo (-): oxidación $2 \text{Cl}^- (\text{l}) \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{g}) + 2 \text{e}^-$
- Cátodo (+): reducción $\text{Mg}^{2+} (\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mg} (\text{s})$
- Reacción global: $2 \text{Cl}^- (\text{l}) + \text{Mg}^{2+} (\text{l}) \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{g}) + \text{Mg} (\text{s})$

12.52 Se hace la electrólisis de una disolución acuosa concentrada de CuCl_2 .

- a) ¿Qué semirreacción se produce en el ánodo? ¿Y en el cátodo?

- b) Escribe la ecuación de la reacción global.

Datos. $E(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,42 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +0,81 \text{ V}$

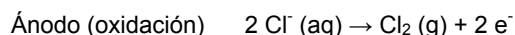
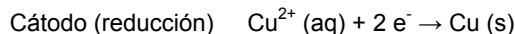
- a) En el cátodo, tiene lugar la reacción de reducción y al hacer la electrólisis podrá reducirse el agua o los iones Cu^{2+} . Reaccionará con mayor facilidad la especie química que sea más fácil de reducir, es decir la que tenga un potencial de reducción mayor.

Como $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V} > E(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,42 \text{ V}$, en el cátodo se reducirán los iones Cu^{2+}

En el ánodo reaccionará con mayor facilidad la especie química que sea más fácil de oxidar, es decir la que tenga un potencial de reducción menor. El potencial de la reacción del ión cloruro es $+1,36 \text{ V}$ y cabría esperar que fuera el oxígeno el que se desprendera.

Pero en la práctica, el sobrepotencial para el oxígeno es más alto que para el cloro y el producto que se obtiene es cloro gaseoso.

Las semireacciones serían:



- b) La ecuación global será: $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{Cl}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{g}) + \text{Cu} (\text{s})$

12.53 Indica cuál es la cantidad de electrones (moles de e^-) que se necesitan para producir las siguientes reducciones:

a) 1 mol de iones Zn^{2+} a Zn

b) 1 mol de H_2O a H_2

c) 1 mol de MnO_4^- a Mn^{2+}

a) La reacción de reducción es: $Zn^{2+} + 2 e^- \rightarrow Zn$

en dicha reacción están implicados 2 electrones ($Z = 2$).

Sabemos que: $n_e = n_{metal} \cdot Z = 1 \text{ (mol)} \cdot 2 (e^-) = 2 \text{ mol } e^-$

b) La reacción de reducción es: $H_2O + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + OH^-$

en dicha reacción está implicado 1 electrón ($Z = 1$).

Sabemos que: $n_e = n_{metal} Z = 1 \text{ (mol)} \cdot 1 e^- = 1 \text{ mol } e^-$

c) La reacción de reducción es: $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

en dicha reacción están implicados 5 electrones ($Z = 5$).

Sabemos que: $n_e = n_{metal} Z = 1 \text{ (mol)} \cdot 5 (e^-) = 5 \text{ mol } e^-$

12.54 Se electroliza $ZnCl_2$ fundido con una corriente de 3,00 A, durante un tiempo determinado, y se depositan 24,5 g de Zn (s) en el cátodo.

a) Escribe las semiecuaciones de las semirreacciones de reducción y oxidación que se producen y la ecuación de la reacción global.

b) ¿Cuánto tiempo dura el proceso?

c) ¿Qué volumen de Cl_2 (g), medido a 0 °C y 1 bar, se desprende en el ánodo?

Dato. A_r (Zn) = 65,4

a) La semireacción en el cátodo (reducción) es: $Zn^{2+} (l) + 2 e^- \rightarrow Zn (s)$

La semireacción en el ánodo (oxidación) es: $2 Cl^- (l) \rightarrow Cl_2 (g) + 2 e^-$

La reacción global será: $Zn^{2+} (l) + 2 Cl^- (l) \rightarrow Cl_2 (g) + Zn (s)$

b) Calculamos los moles de Zn depositados: $n_{Zn} = \frac{m}{M} = \frac{24,5(g)}{65,4 (g \text{ mol}^{-1})} = 0,375 \text{ mol Zn}$

La cantidad de electrones que circulan será: $n_e = n_{Zn} \cdot Z = 0,375 \text{ (mol)} \cdot 2 (e^-) = 0,75 \text{ mol } e^-$

Podemos calcular la carga eléctrica: $Q = n_e \cdot F = 0,75 \text{ (mol } e^-) \cdot 9,65 \cdot 10^4 \text{ (C mol}^{-1}) = 72375 \text{ C}$

Y finalmente el tiempo que dura el proceso: $t = \frac{Q}{I} = \frac{72375 \text{ (C)}}{3,00 \text{ (A)}} = 24125 \text{ s}$

c) Según la estequiometría de la reacción global: $n_{Cl_2} = n_{Zn} = 0,375 \text{ mol } Cl_2$

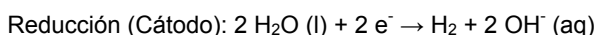
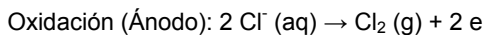
El volumen de cloro en las condiciones indicadas será :

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{0,375 \text{ (mol)} \cdot 8,31 \text{ (JK mol}^{-1}) \cdot 273 \text{ (K)}}{10^5 \text{ (Pa)}} = 8,50 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 8,50 \text{ litros}$$

12.55 Se electroliza una disolución concentrada de cloruro de sodio, NaCl(aq).

- a) **Escribe las semiecuaciones de las semirreacciones de oxidación y de reducción que tienen lugar y la ecuación de la reacción global.**
- b) **Calcula las masas de NaOH y de Cl₂ que se obtendrán en cinco horas de electrólisis con una corriente de 0,300 A.**

a) En el ánodo tendrá lugar la oxidación de los iones Cl⁻ y en el cátodo se producirá la reducción del agua.



b) La carga eléctrica que pasa será: $Q = I t = 0,300 (\text{A}) \cdot 18000 (\text{s}) = 5400 \text{ C}$

Los moles de electrones que circulan serán: $n_{\text{e}^-} = \frac{Q}{F} = \frac{5400 (\text{C})}{9,65 \cdot 10^4 (\text{C mol}^{-1})} = 0,056 \text{ mol e}^-$

Calculamos los moles de cloro: $n_{\text{Cl}_2} = \frac{n_{\text{e}^-}}{Z} = \frac{0,056 (\text{mol})}{2} = 0,028 \text{ mol Cl}_2$

La masa de Cl₂ será: $m_{\text{Cl}_2} = n M = 0,028 (\text{mol}) \cdot 71 (\text{g mol}^{-1}) = 1,98 \text{ g Cl}_2$

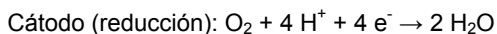
Según la estequiometría de la reacción global, por cada mol de cloro gas obtenido, se producen dos mol de hidróxido de sodio:

$$n_{\text{NaOH}} = 0,028 (\text{mol Cl}_2) \cdot \frac{2 (\text{mol NaOH})}{1 (\text{mol Cl}_2)} = 0,056 \cdot \text{mol NaOH}$$

La masa de NaOH será: $m_{\text{NaOH}} = n M = 0,056 (\text{mol}) \cdot 40 (\text{g mol}^{-1}) = 2,24 \text{ g NaOH}$

12.56 La corrosión del hierro en presencia de aire y humedad es de naturaleza electroquímica. Durante el proceso de corrosión se forma una pila galvánica.

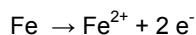
- a) **Escribe las semiecuaciones de las semirreacciones catódica y anódica.**
- b) **Razona cómo afecta el valor del pH a la semirreacción de reducción**



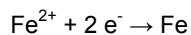
b) Según el principio de Le Châtelier, un aumento de la concentración de H⁺ desplaza el equilibrio correspondiente a la semirreacción de reducción hacia la derecha, es decir aumenta la tendencia del oxígeno a reducirse. Por tanto, cuando menor sea el pH, mayor es la concentración de iones H⁺ y más fácilmente se reducirá el oxígeno.

12.57 Si se fuera a aplicar un pequeño potencial al acero de un barco como medio de prevenir la corrosión, ¿qué polaridad convendría aplicar: positiva o negativa? Explica por qué.

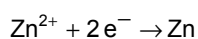
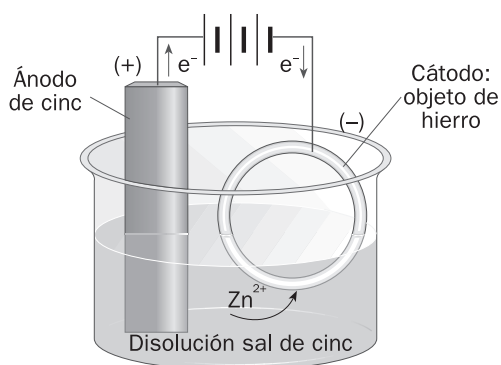
Se pretende evitar la oxidación del hierro:



Dicha reacción de oxidación tiene lugar en el ánodo que es el polo positivo. Por tanto para evitar dicha oxidación tendremos que aplicar una polaridad negativa y así provocaríamos que la reacción se desplazaría hacia la izquierda:



12.58 Dibuja una cubeta electrolítica para galvanizar con cinc un objeto de hierro. ¿Cuánta carga eléctrica se necesita para recubrir el objeto con 3,25 mol de Zn(s)?



$$Z = 2 \text{e}^{-}$$

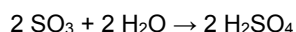
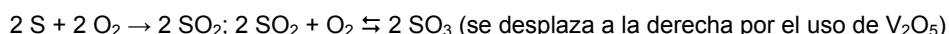
$$n_{\text{e}^{-}} = n_{\text{metal}} \cdot Z = 3,25 (\text{mol Zn}) \cdot 2 (\text{e}^{-}) = 6,50 \text{ mol e}^{-}$$

$$Q = n_{\text{e}^{-}} \cdot F = 6,50 (\text{mol e}^{-}) \cdot 9,65 \cdot 10^4 (\text{C mol}^{-1}) = 627250 \text{ C}$$

13 Química descriptiva. Productos de interés industrial

- Para la conversión alotrópica: P (blanco) \rightarrow P (rojo), ΔH^0 es $-17,6$ kJ y ΔS^0 es $-18,3$ J K $^{-1}$.
 - ¿A qué temperatura están los dos alótropos en equilibrio a 1 atm?
 - ¿Cuál es la forma estable a temperatura ambiente?
- Discute la veracidad de las siguientes afirmaciones.
 - Si el rendimiento de un proceso en el laboratorio es del 80%, si se realiza a escala industrial será igual.
 - La mejor fuente de oxígeno es el agua, que se descompone por electrólisis.
 - El nitrógeno es una molécula muy estable, de ahí que haga falta una temperatura alta para que reaccione con el hidrógeno y proporcione amoníaco.

- Para obtener ácido sulfúrico por el método de contacto se produce la combustión de 1500 kg de un mineral que posee un 30% de ganga. El dióxido de azufre obtenido se transforma en trióxido por el empleo de pentaóxido de divanadio como catalizador. La reacción con el agua proporciona el ácido.



Calcula la masa de ácido obtenida suponiendo un rendimiento en todos los procesos del 100%.

Datos. M (H) = 1 g mol $^{-1}$; M (S) = 32 g mol $^{-1}$; y M (O) = 16 g mol $^{-1}$.

- Calcula el volumen de cloro, medido a 30 °C y 1 atm, obtenido según el siguiente proceso:



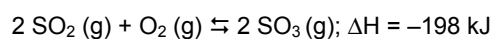
si se emplearon 750 g de óxido de manganeso (IV) y el rendimiento del proceso es del 82%.

Datos. M (Mn) = 55 g mol $^{-1}$ y M (O) = 16 g mol $^{-1}$; R = 0,082 atm L mol $^{-1}$ K $^{-1}$.

- Una industria química obtiene ácido sulfúrico y cinc a partir de blenda, ZnS. La fábrica trata diariamente 100 t de mineral, que posee un 60% de sulfuro de cinc.

Si el 1% del azufre se pierde como dióxido de azufre, calcula los litros de este gas expulsados diariamente al exterior, suponiendo que salen a 27 °C y 1 atm.

6. Discute la veracidad de las siguientes afirmaciones para el proceso:

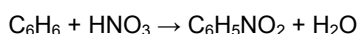


- Se desfavorece el proceso si se disminuye notablemente la temperatura, ya que el proceso es exotérmico.
- Si se disminuye la presión, se favorece la reacción.
- El uso de pentaóxido de divanadio o de platino como catalizador favorece el proceso.

7. El PbS (galena) se emplea como materia prima en la obtención de ácido sulfúrico y plomo. Calcula la cantidad máxima por hora obtenida de ambos, si en la fábrica se tratan diariamente 150 t de dicho mineral.

Datos. $M(\text{S}) = 32 \text{ g mol}^{-1}$ y $M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g mol}^{-1}$.

8. El ácido nítrico se emplea como agente nitrante en reacciones orgánicas. En la reacción:



- calcula el volumen de este ácido de concentración $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ necesario para transformar 9 kg de benceno en nitrobenceno.
- ¿Y si el rendimiento fuese del 82%?

9. Para la obtención de cloro por electrólisis del cloruro sódico es necesario separar los compartimentos anódico y catódico. ¿Por qué? Si por la celda electrolítica han pasado 1812 A durante 1 hora, ¿qué cantidad de cloro se habrá depositado?

Datos. $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g mol}^{-1}$; $F = 96500 \text{ C eq}^{-1}$.

Solucionario

1. En el caso del fósforo:

- a) Una reacción química es espontánea si $\Delta G_r < 0$. Cuando $\Delta G_r > 0$, la reacción es espontánea en el sentido inverso. Por tanto, si $\Delta G_r = 0$, los reactivos están en equilibrio con los productos. En consecuencia, el fósforo rojo estará en equilibrio con el fósforo blanco cuando ΔG_r^0 para la reacción P (blanco) \rightarrow P (rojo) es igual a 0. Si consideramos $\Delta G_r^0 = 0$ y tenemos en cuenta la relación $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, tenemos:

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0 = 0 \Rightarrow T = \frac{\Delta H_r^0}{\Delta S_r^0} = \frac{-17600(\text{kJ})}{-18,3(\text{JK}^{-1})} = 962\text{K} = 690^\circ\text{C}$$

- b) A temperaturas inferiores a 690°C , el término entálpico ($\Delta H_r^0 < 0$) es mayor al entrópico ($-T\Delta S_r^0 > 0$), por lo que la conversión de fósforo blanco en fósforo rojo es espontánea. Es decir, a temperaturas $T < 690^\circ\text{C}$ (y, por tanto, a temperatura ambiente), el fósforo rojo es la forma estable.

2. Las propuestas son:

- a) falsa. Al ser mayor la cantidad de reactivos empleados serán diferentes, ya que pueden darse reacciones secundarias que no se apreciaban a menor escala.
- b) falsa. Este proceso requiere un gran gasto energético, lo que supone el encarecimiento del producto. El oxígeno se extrae del aire por destilación fraccionada.
- c) verdadera. La molécula de nitrógeno posee un triple enlace, que se relaja al aumentar la temperatura, lo que facilita su ruptura para formar amoníaco.

3. Solo el 70% del mineral es azufre y, por tanto, el 30% restante no reacciona (es ganga).

$$m_s = 1500(\text{kg mineral}) \cdot \frac{70(\text{kg S})}{100(\text{kg mineral})} = 1050 \text{ kg S}$$

$$n_s = \frac{m_s}{M(\text{S})} = \frac{1050 \cdot 10^3(\text{g})}{32(\text{g mol}^{-1})} = 32812,5 \text{ mol S}$$

Por la ecuación química se sabe que 1 mol de azufre proporciona 1 mol de ácido sulfúrico, por lo que la masa de ácido obtenida con un rendimiento del 100% es:

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 32812,5(\text{mol S}) \cdot \frac{1(\text{mol H}_2\text{SO}_4)}{1(\text{mol S})} = 32812,5 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 1 + 32 + 4 \cdot 16 = 98 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = nM = 32812,5 \cdot 98 = 3215625 \text{ g H}_2\text{SO}_4$$

4. La reacción es: $\text{MnO}_2 + 4 \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$.

$$m_{\text{MnO}_2} = \frac{750(\text{g}) \cdot 82}{100} = 615 \text{ g MnO}_2 \text{ que reaccionan}$$

$$n_{\text{MnO}_2} = \frac{m}{M} = \frac{615(\text{g})}{87(\text{g mol}^{-1})} = 7,1 \text{ mol MnO}_2$$

Por la ecuación química se sabe que 1 mol de dióxido de manganeso proporciona 1 mol de cloro, por tanto:

$$n_{\text{Cl}_2} = n_{\text{MnO}_2} = 7,1 \text{ mol}$$

Como el cloro es gas en esas condiciones de presión (1 atm) y temperatura (30°C), el volumen obtenido es:

$$pV = nRT \Rightarrow V_{\text{Cl}_2} = \frac{7,1(\text{mol}) \cdot 0,082(\text{atm L mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \cdot 303(\text{K})}{1(\text{atm})} = 176,4\text{L}$$

5. Por la fórmula de la blenda, se sabe que en 1 mol de la misma (1 mol ZnS = 97,4 g) hay 1 mol de azufre (32 g):. Por tanto, la cantidad de blenda en el mineral es $m_{\text{ZnS}} = 100 \cdot 10^6(\text{g}) \cdot 0,6 = 6 \cdot 10^7 \text{ g ZnS}$.

$$m_s = \frac{6 \cdot 10^7(\text{g ZnS}) \cdot 32(\text{g S})}{97,4(\text{g ZnS})} = 19,71 \cdot 10^6 \text{ g S}$$

Si se transforma un 1% en dióxido de azufre (SO₂), la cantidad de azufre transformada en SO₂ en durante un día será $m_S = 19,71 \cdot 10^6 \text{ (g)} \cdot 0,01 = 19,71 \cdot 10^4 \text{ g S}$. Como en 1 mol de SO₂ hay 1 mol de azufre (32 g), la cantidad expulsada cada día es:

$$n_{\text{SO}_2} = 19,71 \cdot 10^4 \text{ (gS)} \cdot \frac{1 \text{ (mol)}}{32 \text{ (gS)}} = 6159,4 \text{ mol SO}_2$$

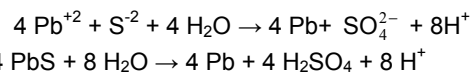
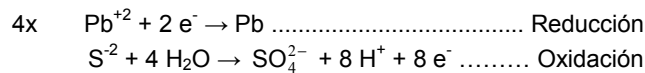
Al tratarse de un gas: $pV = nRT$; la cantidad expulsada diariamente en litros es:

$$V_{\text{SO}_2} = \frac{6159,4 \text{ (mol)} \cdot 0,082 \text{ (atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \cdot 300 \text{ (K)}}{1 \text{ (atm)}} = 151,5 \cdot 10^3 \text{ L}$$

6. Las propuestas son:

- falsa. El proceso es exotérmico, lo que significa que se verá favorecido si se disminuye la temperatura; pero, además, influyen otros factores en la reacción. Así, si la temperatura es demasiado baja, la velocidad lo será también al existir pocos choques efectivos.
- falsa. Según el principio de Le Châtelier, al disminuir la presión el equilibrio se desplaza hacia donde exista el mayor número de moles gaseosos, por lo que se desfavorecería la reacción.
- verdadera. En la práctica, la velocidad de reacción se aumenta empleando catalizadores y no modificando la presión o la temperatura.

7. En esta conversión, la galena sufre el siguiente proceso reducción-oxidación (redox):



Una vez simplificado, quedaría: $\text{PbS} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}^+$.

$$M(\text{PbS}) = 207,2 + 32 = 239,2 \text{ g mol}^{-1}; \quad n_{\text{PbS}} = \frac{m}{M} = \frac{15 \cdot 10^7 \text{ (g)}}{239,2 \text{ (g mol}^{-1})} = 6,27 \cdot 10^5 \text{ mol PbS}$$

Por la ecuación: $n_{\text{PbS}} = n_{\text{Pb}} = n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 627090,3 \text{ mol}$. Como 1 día = 24 horas; $\frac{n_{\text{Pb}}}{1 \text{ h}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{1 \text{ h}} = 2,61 \cdot 10^4 \text{ mol h}^{-1}$

$$M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g mol}^{-1} \text{ y } M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 1 + 32 + 4 \cdot 16 = 98 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m_{\text{Pb}} = nM = 2,61 \cdot 10^4 \text{ (mol)} \cdot 207,2 \text{ (g mol}^{-1}) = 5,41 \cdot 10^6 \text{ g h}^{-1}$$

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = nM = 2,61 \cdot 10^4 \text{ (mol)} \cdot 98 \text{ (g mol}^{-1}) = 2,56 \cdot 10^6 \text{ g h}^{-1}$$

8. Dada la reacción de nitración: $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

a) Según la ecuación química, 1 mol de benceno reacciona con 1 mol de ácido nítrico. Así:

$$M(\text{C}_6\text{H}_6) = 12 \cdot 6 + 6 \cdot 1 = 78 \text{ g mol}^{-1}; \quad n_{\text{HNO}_3} = n_{\text{C}_6\text{H}_6} = \frac{m}{M} = \frac{9 \cdot 10^3 \text{ (g)}}{78 \text{ (g mol}^{-1})} = 115,4 \text{ mol}$$

$$c = \frac{n}{V} \Rightarrow V_{\text{HNO}_3} = \frac{115,4 \text{ (mol)}}{1,5 \text{ (mol L}^{-1})} = 76,9 \text{ L de HNO}_3$$

9. Las reacciones en los electrodos son:



En el ánodo se reduce el protón a hidrógeno y no el ion sodio a sodio metálico. Así se forma hidrógeno, cloro e hidróxido sódico, que queda disuelto. Si no se separan los compartimentos anódico y catódico, el hidrógeno se combinará con el cloro para dar cloruro de hidrógeno.

$$\text{Por las leyes de Faraday: } m_{\text{Cl}_2} = \frac{M}{F} \cdot \frac{It}{2 \text{ (eq mol}^{-1})} = \frac{71 \text{ (g mol}^{-1})}{96500 \text{ (C eq}^{-1})} \cdot 1812 \text{ (A)} \cdot 3600 \text{ (s)} = 2399,7 \text{ g Cl}_2$$

13 Química descriptiva. Productos de interés industrial

EJERCICIOS PROPUESTOS

- 13.1** ¿Por qué los alcalinos y alcalinotérreos son agentes reductores tan fuertes? Razona tu respuesta en base a sus propiedades periódicas.

Si estudiamos la configuración electrónica de los elementos de estos grupos, tenemos [gas noble] $n s^1$ para los alcalinos, y [gas noble] $n s^2$ para los alcalinotérreos.

En base a la misma, tienen mucha tendencia a perder 1 ó 2 electrones de valencia, respectivamente, y de esta forma alcanzan la configuración del gas noble más próximo. Como ya se ha visto en la unidad 12, cuando un elemento pierde electrones, tiene un alto carácter reductor, es decir, es capaz de reducir a otro oxidándose él.

Esto se refleja en las bajas energías de ionización que presentan: si nos movemos hacia la derecha y hacia arriba en el sistema periódico, la energía de ionización crece. Por tanto, los alcalinos y alcalinotérreos presentarán energías de ionización muy bajas.

Por otro lado, en el sistema periódico el tamaño atómico aumenta hacia la izquierda y hacia abajo, por lo que, al ser átomos de radio atómico grande, los electrones externos están alejados del núcleo, el cual los atrae poco. De forma que pierden muy fácilmente los electrones de valencia reduciendo a otros compuestos.

- 13.2** El hidróxido de aluminio es insoluble en agua pero se disuelve tanto en disoluciones ácidas como básicas. ¿Cómo se llaman las sustancias que pueden presentar carácter ácido o básico?

Las sustancias anfóteras (anfóteros) presentan carácter ácido o base, en función de las condiciones de reacción, es decir, según la sustancia a la que se enfrenten.

- 13.3** El nitrógeno utiliza de forma anómala estados de oxidación comprendidos entre -3 a $+5$. Identifica el que utiliza en los siguientes compuestos: hidracina (N_2H_4), ácido nítrico, nitruro de litio, amoníaco, dióxido de nitrógeno, monóxido de dinitrógeno, hidroxilamina (NH_2OH), monóxido de nitrógeno, nitrato de sodio.

Nombre	Fórmula	N.º de oxidación
Hidracina	N_2H_4	-2
Ácido nítrico	HNO_3	$+5$
Nitruro de litio	Li_3N	-3
Amoníaco	NH_3	-3
Dióxido de nitrógeno	NO_2	$+4$
Monóxido de dinitrógeno	N_2O	$+1$
Hidroxilamina	NH_2OH	-1
Monóxido de nitrógeno	NO	$+2$
Nitrato de sodio	$NaNO_3$	$+5$

- 13.4** El nitrato de chile (nitrato de sodio) es un fertilizante usado desde comienzos del siglo xx que se obtenía de los depósitos de guano de las aves en las islas de la costa chilena. ¿Qué cantidad de nitrógeno aporta a un terreno 1 kg de dicha sal?

$$M_{NaNO_3} = 85 \text{ g mol}^{-1}$$

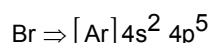
$$\% N = \frac{14 \text{ (g)}}{85 \text{ (g)}} \cdot 100 = 16,47 \% \text{ de N en el } NaNO_3$$

13.5 ¿Puede existir la molécula de F_2O_3 ?

No, el flúor no tiene orbitales d próximos en energía para poder desaparecer los electrones de su capa de valencia. Solo tiene la posibilidad de covalencia 1:

13.6 ¿Por qué el ion F^- es más estable que el Br^- ?

El flúor (F) y el bromo (Br) presentan la misma configuración electrónica de la capa de valencia:



Si solo atendemos al número de electrones en la capa de valencia, los dos elementos presentan la tendencia, muy elevada, a ganar un electrón y formar iones F^- y Br^- , estructuras ambas de gases nobles estables.

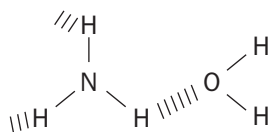
Sin embargo, aún siendo las dos estructuras muy estables, el ion F^- lo es más por su pequeño tamaño (recordemos que el tamaño crece hacia la izquierda y hacia abajo en el sistema periódico); los electrones en el nivel $n = 2$ están más cerca del núcleo que para el nivel de energía $n = 4$ y, por tanto, estarán más atraídos por el núcleo.

13.7 El mejor rendimiento del proceso Haber está favorecido por las altas temperaturas. ¿Este hecho va en contra del principio de Le Châtelier?

En los procesos industriales, como es el proceso Haber, hay que tener en cuenta factores termodinámicos (como la presión y la temperatura) y cinéticos (como la adecuada velocidad de reacción). En este caso, tenemos una reacción con un fuerte control cinético; a temperaturas bajas la velocidad disminuye (es aproximadamente 0 a temperatura ambiente). Puesto que necesitamos realizar la reacción en un tiempo razonable, a medida que este pasa, el rendimiento aumenta, elevándose así la temperatura.

13.8 El amoníaco es el gas conocido más soluble en agua. Indica las posibles causas por las que esta sustancia es tan soluble en agua.

El amoníaco es muy soluble en agua porque forma puentes de hidrógeno con ella:



13.9 La molécula de NO posee un número impar de electrones. ¿Qué implicaciones tiene esto en sus propiedades?

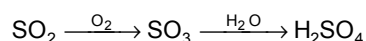
Al poseer un número impar de electrones, el óxido nítrico (NO) es una sustancia paramagnética, es decir, presenta paramagnetismo.

13.10 Formula y nombra todos los óxidos de nitrógeno e indica su número de oxidación

Nombre	Fórmula	N.º de oxidación
Monóxido de dinitrógeno (óxido nitroso)	N ₂ O	+1
Monóxido de nitrógeno (óxido nítrico)	NO	+2
Trióxido de dinitrógeno	N ₂ O ₃	+3
Dióxido de nitrógeno	NO ₂	+4
Tetraóxido de dinitrógeno	N ₂ O ₄	+4
Pentaóxido de dinitrógeno	N ₂ O ₅	+5

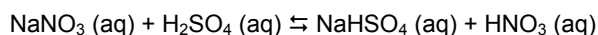
13.11 ¿Qué efecto contaminante producen los gases que escapan de las fábricas de ácido sulfúrico? Infórmate en: www.e-sm.net/q2bach60

Los gases con que se trabaja son los óxidos de azufre (SO₂ y SO₃), que, en contacto con el agua de lluvia, generan lluvia ácida:



13.12 ¿Cómo se podría obtener ácido nítrico a partir de ácido sulfúrico? ¿Qué propiedad de ambos ácidos se estaría utilizando para ello?

Para obtener ácido nítrico bastaría con añadir ácido sulfúrico a la sal de nitrógeno, como el nitrato de sodio, ya que se trata de ácidos fuertes que desplazan a otros de sus sales:



13.13 Los materiales utilizados en la precipitación anterior, ¿son los que utiliza la industria química? Explica la diferencia, si es que existe.

No, en la industria química se utilizan grandes torres de precipitación y torres de lavado (sucesivas).

13.14 ¿Qué se hace con el líquido filtrado en el ejercicio resuelto 6? ¿Puede hacer lo mismo una industria química?

En el laboratorio, las cantidades de iones NO₃⁻ y K⁺ que se obtienen no son contaminantes y se desechan por la pila, pero en la industria química el agua de lavado se recicla para:

- Obtener subproductos que generen beneficios económicos, como, por ejemplo, el nitrato de potasio (KNO₃), que puede usarse como fertilizante.
- Evitar vertidos, ya que una sustancia se convierte en un contaminante, aunque aparentemente no los sea, cuando se encuentra concentrada en un punto y en grandes cantidades.

13.15 Indica una posible causa por la que los árboles de los bosques cercanos a las centrales térmicas presentan decoloración en sus hojas.

Las centrales térmicas queman combustibles (antes grandes cantidades de carbón con un alto porcentaje en azufre) y, en consecuencia, generan óxidos de azufre y nitrógeno que provocan lluvia ácida al combinarse con el agua de lluvia. Por este motivo, en los bosques cercanos a dichas centrales, los gases no se han disipado, lo que provoca que las precipitaciones sean ácidas y que estas decoloren las hojas de los árboles.

13.16 Explica brevemente la contaminación o incidencia medioambiental producida por la combustión de carbón e hidrocarburos cuando no contienen impurezas y cuando contienen azufre.

- Si no contienen otros elementos, al quemarse los hidrocarburos producen dióxido de carbono (CO_2) y agua. El CO_2 es un gas que provoca el llamado “efecto invernadero”. Además, si la combustión no se realiza de manera completa, se produce gas metano (CH_4), el cual también aumenta el efecto invernadero, y monóxido de carbono (CO), que, al ser tóxico por inhalación, produce lo que se conoce como “muerte dulce”.
- Si contienen impurezas de azufre o de nitrógeno, provocarían lluvia ácida.

EJERCICIOS Y PROBLEMAS

GRUPOS DE ELEMENTOS DE LA TABLA PERIÓDICA

13.17 Dadas las siguiente configuraciones electrónicas:

- I) $[\text{Ar}]4s^1$
- II) $[\text{Kr}]5s^2 5p^5$
- III) $[\text{Kr}]3s^2 3p^2$

Señala:

- a) el grupo y período a que pertenece cada una.
 - b) el elemento.
 - c) si se trata de un metal, no metal o metaloide (semimetal).
- a) I) Grupo 1, período 4; II) Grupo 17, período 5; III) Grupo 14, período 3.
 - b) I) potasio (K); II) yodo (I); III) silicio (Si).
 - c) I) metal; II) no metal; III) metaloide.

13.18 El calcio es un elemento fundamental en nuestra alimentación, pues es un constituyente de los huesos. Sin mirar en la tabla periódica, indica grupo y período, y deduce su número atómico.

El calcio (Ca) pertenece al grupo de los alcalinotérreos (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra), que es el grupo 2. Como dicho grupo empieza en el período 2 (pues al período 1 solo pertenecen el H y el He), el calcio pertenece al período 4. Una vez que sabemos que pertenece al grupo 2, período 4, contamos posiciones y deducimos su número atómico, que es $Z = 20$.

13.19 Indica cuál de las siguientes moléculas no puede existir y por qué:

- a) F_2O_3
- b) Cl_2O_3
- c) Br_2O_3
- d) I_2O_3 .

El F_2O_3 no puede existir, ya que el flúor no puede presentar covalencia 5; no tiene orbitales d próximos en energía para poder desaparecer los electrones de los orbitales p, mientras que el resto de los elementos pertenecen a niveles de energía superiores y sí pueden hacerlo.

13.20 De los siguientes elementos, cloro, calcio, litio, flúor, nitrógeno, bario:

- a) indica cuáles de ellos tienen carácter reductor y por qué.
 - b) ordénalos de mayor a menor poder reductor.
- a) Serán reductores aquellos que tiendan a perder electrones, esto es, que posean pocos electrones en su última capa y poca energía de ionización. Por tanto, son reductores el litio, el calcio y el bario.
 - b) El poder reductor aumenta según disminuye su energía de ionización. Teniendo en cuenta cómo varía esta en el sistema periódico, el orden de mayor a menor poder reductor sería: $\text{Li} > \text{Ca} > \text{Ba} > \text{N} > \text{Cl} > \text{F}$.

13.21 El nitrógeno es un elemento muy abundante en la atmósfera terrestre (un 78%). ¿Por qué, entonces, la cantidad de compuestos de nitrógeno en la corteza terrestre es tan reducida?

La estructura de la molécula de nitrógeno presenta un triple enlace $N \equiv N$. La formación de compuestos de nitrógeno implicaría liberar los átomos de nitrógeno, lo que supondría la ruptura de tres enlaces covalentes. La energía de disociación es, por tanto, relativamente alta, por lo que es estable en forma de nitrógeno molecular (N_2).

13.22 Justifica por qué el carbono se comporta como un no metal mientras que el plomo, que está en su mismo grupo, es claramente un metal.

El carácter metálico de un elemento aumenta hacia la izquierda y hacia abajo en la tabla periódica, justo al contrario que la energía de ionización. A menor energía de ionización, mayor tendencia a ceder electrones y, por tanto, mayor carácter metálico.

Puesto que están en el mismo grupo, a mayor número atómico (al bajar en el grupo), mayor carácter metálico. El carbono, situado en el período 2, es más pequeño que el plomo, situado en el período 6. La atracción de los electrones es menor en el plomo, por lo que estos se ceden mejor y es mayor su carácter metálico.

13.23 ¿Por qué en la industria electrónica se utilizan materiales hechos de silicio o germanio para construir transistores, diodos, en la fabricación de placas bases de ordenadores, tarjetas de memorias de móviles, etc.?

La razón por la que el silicio y el germanio se emplean en la industria electrónica es porque son semiconductores. En el sistema periódico, se encuentran situados entre el carbono, que es un no metal, y el estaño y el plomo, que son claramente metales. Tanto el silicio como el germanio presentan propiedades intermedias (entre ellas la conductividad), pues se consideran semimetales o metaloides.

13.24 Ordena de mayor a menor los puntos de fusión y ebullición de las siguientes sustancias:

- | | |
|-----------------------|------------------------|
| a) Oxígeno molecular. | d) Cloruro de sodio. |
| b) Dióxido de azufre. | e) Carbono (diamante). |
| c) Sodio metálico. | |

Los puntos de fusión y ebullición serán mayores cuanto más fuertes seas los enlaces presentes:

- Oxígeno molecular: tiene enlace covalente; es una molécula apolar (dipolo-dipolo).
- Dióxido de azufre: tiene enlace covalente; es una molécula polar.
- Sodio metálico: tiene enlace metálico.
- Cloruro de sodio: es un compuesto iónico.
- Carbono (diamante): forma redes covalentes.

La fortaleza de estos enlaces varía:

Red covalente > sólido iónico > metálico > covalente molecular polar > covalente molecular apolar

————— mayor fortaleza de enlace —————>

Por tanto, el orden de estas sustancias por sus puntos de fusión y ebullición será:

C (diamante) > NaCl > Na > SO₂ > O₂
 ————— mayor punto de fusión y ebullición —————>

13.25 Explica por qué los óxidos de los metales alcalinos y alcalinotérreos son básicos cuando se disuelven en agua. Pon un ejemplo, indicando las reacciones que se producen con el agua.

Son óxidos básicos, ya que al reaccionar con el agua forman hidróxidos. Estos son considerados bases fuertes y se disocian proporcionando iones OH^- , que al liberarse aumentan el pH:



13.26 ¿Qué carácter tienen los óxidos de los no metales, como los del azufre? Pon un ejemplo con alguno, indicando las reacciones con el agua.

La reacción de estos óxidos no metálicos con el agua da lugar a sustancias ácidas:

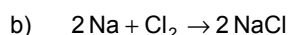
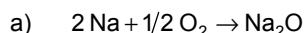


Los ácidos fuertes generados se disocian aportando iones H_3O^+ , lo que provoca una disminución del pH.

13.27 Formula y completa las siguientes reacciones:

a) **Sodio + oxígeno.**

b) **Sodio + cloro.**



EL AMONIACO

13.28 a) Explica por qué el amoníaco fue fundamental en un momento dado de la historia de la agricultura.

b) ¿Por qué son tan buenos fertilizantes el amoníaco y los compuestos derivados de este, como el nitrato de amonio, el sulfato de amonio o el fosfato de amonio?

a) El amoníaco supuso un cambio en la agricultura, al poder sintetizar una sustancia barata que podía aportar a la planta el nitrógeno que el suelo no podía fijar tan rápidamente mediante sus microorganismos.

b) El amoníaco y sus compuestos derivados son buenos fertilizantes porque aportan nitrógeno, que es un nutriente necesario para que las plantas puedan elaborar materia orgánica.

13.29 De los compuestos nitrato de amonio, sulfato de amonio y fosfato de amonio:

a) hay uno que no se puede utilizar por descomponerse explosivamente. ¿Cuál es?

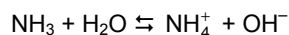
b) hay uno que destaca sobre los demás por suministrar un doble aporte de nutrientes. ¿Cuál puede ser?

a) El nitrato de amonio se descompone y la reacción genera gases explosivos.

b) El fosfato de amonio suministra un doble aporte de nutrientes: aporta el nitrógeno y el fósforo.

13.30 Explica por qué las disoluciones acuosas de amoníaco tienen pH básico. Escribe la reacción que tiene lugar.

El amoníaco actúa como una base de Lewis (base débil), ya que posee un par de electrones no enlazantes. Al estar libre, este par de electrones puede interactuar por enlace covalente dativo con el H^+ del agua:



Se liberan iones OH^- , que aumentan el pH y, por este motivo, las disoluciones tienen pH básico.

13.31 En una torre se ha recogido amoníaco gaseoso y se quieren eliminar los restos de vapor de agua.

a) ¿Se puede utilizar el ácido sulfúrico como agente deshidratante? ¿Qué sucedería?

b) ¿Qué pasaría con el Cl_2 ?

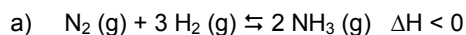
a) El ácido sulfúrico es un potente deshidratante, pero solo se podrá utilizar si no reacciona con el sustrato a desecar. En nuestro caso, el amoníaco reaccionaría rápidamente para dar sulfato de amonio, por lo que no se puede utilizar.

b) El cloro sí se puede utilizar, ya que no va a reaccionar con el ácido sulfúrico.

13.32 Algunos de los productos más elaborados en las industrias químicas desde la mitad del siglo xx son los fertilizantes.

La síntesis de fertilizantes nitrogenados tiene como base inicial la obtención de amoníaco a partir de sus elementos.

- Escribe dicha reacción de obtención (proceso Haber).
- Aunque la reacción es exotérmica, a escala industrial se lleva a cabo a temperaturas elevadas. Explica los efectos termodinámicos y cinéticos de este hecho.
- Si se utilizase aire directamente como materia prima, el proceso sería más barato. ¿Se podría obtener algo más que amoníaco en la reacción? Razona la respuesta.
- ¿Por qué tiene importancia socioeconómica el desarrollo de procesos que faciliten la obtención del amoníaco en un proceso con buen rendimiento?



- Según el principio de Le Châtelier, en nuestro caso un aumento de presión se compensará desplazando el equilibrio hacia la derecha y aumentando el rendimiento. Puesto que la reacción es exotérmica, en el caso de la temperatura parece que se vería favorecida por su disminución. Sin embargo, también hay que observar factores cinéticos y, a temperaturas bajas, la velocidad se aproxima a 0 °C. Como los catalizadores modifican la cinética, se puede trabajar a temperaturas intermedias. Interesa un compromiso entre velocidad de reacción y rendimiento, entre factores cinéticos y termodinámicos. Se llega así a la "temperatura de compromiso": el rendimiento disminuye, pero la velocidad aumenta.
- El aire está compuesto por un 78% de nitrógeno y un 21% de oxígeno, entre otros gases (argón, dióxido de carbono, etc.). El oxígeno reaccionaría con el hidrógeno para dar agua y el el rendimiento de la reacción disminuiría. Habría que tener cuidado, porque la mezcla oxígeno + hidrógeno es explosiva.
- Es uno de los compuestos más importantes en síntesis (es el cuarto más producido). Se utiliza para obtener fertilizantes. Además, se utiliza para la síntesis de ácido nítrico, que es el segundo ácido en importancia industrial tras el sulfúrico. Es fundamental que la síntesis de este producto se produzca en condiciones económicas favorables, pues es el punto de partida para muchas otras y, de no ser así, encarecería todos los procesos. Por esta razón, el estudio para mejorar las condiciones de reacción, los catalizadores, etc. no cesa.

ÓXIDOS Y ÁCIDOS DEL NITRÓGENO Y DEL SULFURO

13.33 En una etiqueta de una botella de ácido sulfúrico comercial (al 98%) se puede leer:

Realiza los cálculos para determinar cuánto ácido hay que tomar para preparar 500 mL de una disolución 0,5 mol · L⁻¹ de ácido sulfúrico.



Hallamos la masa molecular del ácido sulfúrico:

$$M_{H_2SO_4} = 98 \text{ g mol}^{-1}$$

Según los datos del problema:

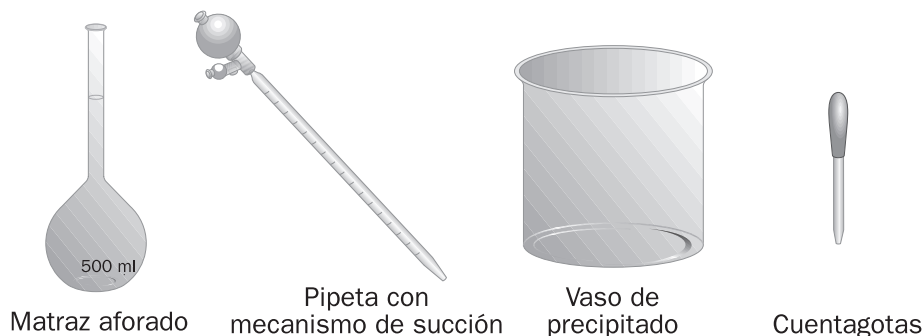
$$0,5 \text{ (L)} \cdot \frac{0,5 \text{ (mol)}}{1 \text{ (L)}} \cdot \frac{98 \text{ (g ácido)}}{1 \text{ (mol)}} \cdot \frac{100 \text{ (g disolución)}}{98 \text{ (g ácido)}} \cdot \frac{1 \text{ (L disolución)}}{1,844 \text{ (g disolución)}} = 0,1356 \text{ L disolución comercial}$$

Por tanto, tendremos que tomar 135,6 mL de esa disolución de ácido sulfúrico comercial y enrasar con agua hasta obtener los 500 mL de la disolución deseada.

13.34 Explica cómo prepararías en el laboratorio la disolución anterior.

- Nombra y dibuja todo el material utilizado.
- Explica detalladamente los pasos que vas a realizar en cada momento.

a)



- Con una pipeta con mecanismo de succión (al tratarse de un ácido fuerte), tomamos con cuidado 135,6 mL del ácido comercial y depositamos la cantidad en un vaso de precipitados, sobre unos 300 mL de agua destilada (el ácido ha de añadirse gota a gota y con agitación suave). Una vez añadido, se vierte la mezcla, con la ayuda de un embudo, en el matraz aforado, y se añade más agua (utilizando el mismo vaso para arrastrar cualquier residuo) hasta que nos acerquemos a la línea de aforo; entonces, con ayuda de la pipeta (si se está acostumbrado a manejarla con suficiente soltura o si no con un cuentagotas), se añade agua, gota a gota, hasta enrasar el contenido con el aforo del matraz (el menisco del líquido debe quedar tangente con la línea de aforo).



13.35 Fíjate en el dibujo de la etiqueta del ejercicio 33 e intenta explicar las siguientes cuestiones:

- ¿Qué indica el símbolo de la etiqueta?
- ¿Qué pasaría si nos caen unas gotas de ácido en la mano? ¿Qué propiedad hace que se produzca esa reacción con los tejidos? ¿Cómo actuarías?
- ¿Qué observarías si caen unas gotas en una tubería de cobre? Escribe la reacción.

- El símbolo indica que se trata de una sustancia corrosiva.
- Debido a que el ácido es muy deshidratante, unas gotas nos quemarían la mano, ya que los tejidos se deshidratarían (como si se carbonizaran). En ese caso, tendríamos que lavar inmediatamente la piel, a ser posible con una disolución de bicarbonato de sodio, para así neutralizar la acidez (siempre que se trabaja con ácidos, conviene preparar con antelación una disolución de bicarbonato de sodio).
- El ácido sulfúrico es muy oxidante, por lo que reaccionaría con el cobre oxidándolo. Obtendríamos sulfato de cobre:



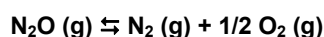
13.36 El ácido sulfúrico es un oxidante fuerte. ¿Qué le sucede al ion sulfato de sus sales? ¿Es oxidante, reductor o su actuación depende de la sustancia a la que se enfrente?

Los iones sulfato de sus sales son oxidantes; no pueden ser reductores porque el azufre del ion sulfato posee el máximo estado de oxidación posible: +6

13.37 El ácido nítrico concentrado es una disolución al 70% en peso. Es incoloro, pero a menudo presenta una coloración amarillenta si se expone a la luz solar.

- ¿A qué se debe el cambio de color?
 - Escribe la reacción que tiene lugar.
 - ¿En qué recipientes debes guardar el HNO_3 ?
- Por efecto de la luz y del calor, el ácido nítrico se descompone y genera dióxido de nitrógeno, que es de color pardo rojizo. Esto es lo que le da un color amarillento a la disolución.
 - $$\text{HNO}_3 \xrightarrow{\text{luz solar}} \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
 - El HNO_3 debe guardarse en recipientes de vidrio de color oscuro, pues aguantan la corrosión del ácido nítrico y evitan el paso de la luz.

13.38 La energía libre de formación del N_2O a 1 atm y 25 °C es $\Delta G_f^\circ = 104,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Razona si la descomposición del N_2O :



es o no espontánea en esas condiciones. ¿Cómo se explica que muestras de este óxido puedan mantenerse largos periodos sin que se descomponga apreciablemente?

La reacción de descomposición del óxido nitroso en sus elementos es la reacción inversa de la reacción de formación del N_2O gaseoso. Por tanto, el valor de ΔG_f° para la descomposición del $\text{N}_2\text{O} (\text{g})$ será $-104,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Al ser $\Delta G_f^\circ < 0$, la reacción de descomposición del óxido nitroso en sus elementos es espontánea. Si se pueden mantener muestras de este óxido durante bastante tiempo sin que se descomponga apreciablemente, es por razones cinéticas: aunque la reacción de descomposición es espontánea, transcurre a velocidades muy pequeñas.

13.39 Los alquimistas conocían al ácido sulfúrico como aceite de vitriolo, por el aspecto cristalino de sus sales; así, por ejemplo, el vitriolo azul, el vitriolo blanco, el vitriolo verde y el rojo, que son sulfatos de cobre (II), cinc, hierro (II) y cobalto (II).

- Escribe las reacciones que dan lugar a las sales a partir de los metales en estado elemental.
 - Atendiendo a la reactividad de los metales, ¿qué reacción se va a ver más favorecida? (desde un punto de vista teórico, conforme las características de los cationes y las propiedades periódicas).
 - ¿Cuál será el teóricamente más soluble de todos?
 - ¿Por qué no se obtiene sulfato de oro?
- $$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cu} \rightarrow \text{CuSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe} \rightarrow \text{FeSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Co} \rightarrow \text{CoSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$$
 - Como el oxidante es el mismo (el ácido sulfúrico), la reacción más favorecida dependerá de la fortaleza del reductor. Atendiendo a las propiedades periódicas, será más reductor aquel que ceda mejor los electrones, es decir, el que esté más hacia la izquierda y hacia abajo en el sistema periódico, pues la energía de ionización aumenta hacia la derecha y hacia arriba, y a menor energía de ionización, más facilidad para ceder los electrones. El tamaño aumenta hacia la izquierda y hacia abajo, pues los electrones se sitúan más lejos y se ceden mejor al estar menos atraídos por el núcleo. Aunque todos son del período 4, el hierro está situado más a la izquierda en la tabla periódica; esto hace que tenga un carácter más metálico y más reductor, por lo que la reacción se verá más favorecida con él.
 - Todos tendrán una solubilidad muy parecida, pero teóricamente, según el tamaño de los iones en disolución, se disolverán mejor los cationes más pequeños. Cuanto más pequeño y más carga tenga el ion, más densidad de carga habrá para rodearse de moléculas de agua polares. El más pequeño es el cinc y, previsiblemente, el más soluble será el sulfato de cinc.
 - El oro no reacciona con el ácido. Según los potenciales de reducción, el oro metálico es un agente reductor muy débil y tiene muy poca tendencia a oxidarse. Por esta razón se le llama "metal noble".

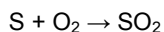
13.40 Si tengo un anillo que le ha caído mercurio, ¿debemos tirarlo? Razona la respuesta.

El mercurio se disuelve en ácido sulfúrico y forma sulfato de mercurio, mientras que el oro no reacciona con el ácido. Por tanto, tendremos un anillo limpio y no tendremos por qué tirarlo.

13.41 Para obtener el SO₂, utilizado en los procesos de obtención de ácido sulfúrico, se realiza la combustión de azufre o bien la combustión de la pirita (disulfuro de hierro).

¿Cuál es la diferencia en masa del gas obtenido en ambos procesos, partiendo de 1 kg de cada uno suponiendo una pureza del 100%? ¿Cuál interesa utilizar?

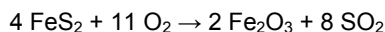
La reacción de combustión cuando se utiliza azufre es:



Sabiendo que partimos de 1 kg de azufre de pureza 100% y atendiendo a la estequiometría de la reacción, podemos calcular la masa de dióxido de azufre que se obtendrá:

$$1000 \text{ (g S)} \cdot \frac{1 \text{ (mol S)}}{32 \text{ (g de S)}} \cdot \frac{1 \text{ (mol SO}_2\text{)}}{1 \text{ (mol S)}} \cdot \frac{64 \text{ (g SO}_2\text{)}}{1 \text{ (mol SO}_2\text{)}} = 2000 \text{ g SO}_2 = 2 \text{ kg SO}_2$$

Al utilizar pirita, tiene lugar la reacción de combustión:



Volvemos a tener 1 kg de pirita del 100% de pureza, pero ahora la estequiometría de la reacción es distinta:

$$1000 \text{ (g FeS}_2\text{)} \cdot \frac{1 \text{ (mol FeS}_2\text{)}}{120 \text{ (g de FeS}_2\text{)}} \cdot \frac{8 \text{ (mol SO}_2\text{)}}{4 \text{ (mol FeS}_2\text{)}} \cdot \frac{64 \text{ (g SO}_2\text{)}}{1 \text{ (mol SO}_2\text{)}} = 1066,6 \text{ g SO}_2 \approx 1,1 \text{ kg SO}_2$$

Por tanto, interesará utilizar azufre, pues para la misma masa de reactivo se obtiene casi el doble de producto.

13.42 El ácido sulfúrico es, con diferencia, la sustancia química más demandada en la sociedad industrial.

a) Indica tres propiedades que hagan peculiar al ácido sulfúrico.

b) Indica tres reacciones que pongan de manifiesto estas propiedades.

a) El ácido sulfúrico es un agente oxidante fuerte, capaz de disolver a muchos metales como el cobre, el cinc, el hierro, etc. y formar sulfatos; es un gran deshidratante y puede arrancar el agua de muchos compuestos; y es un ácido fuerte que desplaza a otros ácidos más volátiles de sus sales y se puede utilizar para sintetizar otros ácidos fuertes.

b) $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{SO}_2$

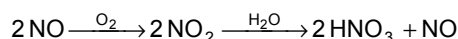
$\text{Glucosa} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O} + \text{óxidos}$

$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$

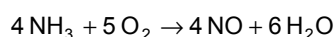
13.43 El ácido nítrico es una de las sustancias más importantes en la industria química.

- ¿Qué proceso industrial se sigue para sintetizar este ácido?
- Escribe las reacciones que tienen lugar.
- ¿En qué etapa hay que utilizar platino y por qué?
- En los procesos industriales como el anterior, se manipulan las condiciones de presión y temperatura, y también se abren válvulas que retiran el producto y lo van llevando a otra cámara (donde se lava, etc.). ¿Cómo afecta al rendimiento el hecho de ir retirando el producto?

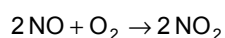
a) Método o proceso Ostwald:



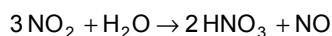
b) 1.º: Oxidación catalítica del amoníaco:



2.º: Oxidación NO a NO₂:



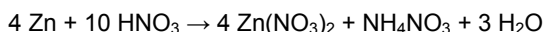
3.º: Reacción del NO₂ con agua:



- El platino debe utilizarse en la primera etapa, en la oxidación del amoníaco, para favorecer la velocidad de reacción.
- Según el principio de Le Châtelier, al retirar producto desplazamos el equilibrio hacia la derecha, lo que favorece el rendimiento de la reacción.

13.44 El ácido nítrico disuelve al cinc, dando Zn²⁺ y transformándose en amonio. Calcula el volumen de ácido nítrico del 60% en masa y densidad 1,32 g mL⁻¹ necesario para disolver 20 g de cinc.

En primer lugar, planteamos la reacción entre el ácido nítrico y el cinc: teniendo en cuenta que es una reacción redox, tendremos que utilizar el método de ion-electrón para ajustarla y obtener:

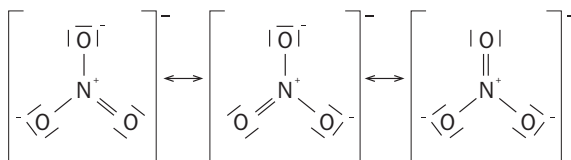


De acuerdo con la estequiometría de la reacción, tenemos:

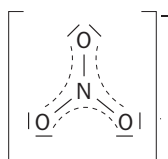
$$20 \text{ (g Zn)} \cdot \frac{1 \text{ (mol Zn)}}{65,38 \text{ (g Zn)}} \cdot \frac{10 \text{ (mol HNO}_3\text{)}}{4 \text{ (mol Zn)}} \cdot \frac{63 \text{ (g HNO}_3\text{)}}{1 \text{ (mol HNO}_3\text{)}} \cdot \frac{100 \text{ (g disol.)}}{60 \text{ (g HNO}_3\text{)}} \cdot \frac{1 \text{ (mL disol.)}}{1,32 \text{ (g disol.)}} = 60,8 \text{ mL disolución}$$

13.45 Los nitratos muestran unos valores de ángulos de enlace y energía de enlace idénticos en los tres enlaces del ion nitrato, e intermedios entre el enlace simple y doble. Justifica el porqué de esa igualdad y dibuja la situación. ¿Cómo se denomina esta propiedad?

El ion nitrato NO₃⁻ presenta tres estructuras resonantes:

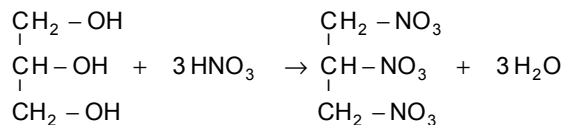


La estructura de la molécula es un intermedio de todas ellas, que se conoce como "híbrido de resonancia", de ahí los valores de ángulos y energías de enlaces intermedios entre enlace simple y doble:



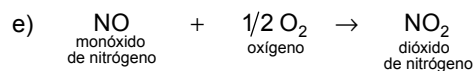
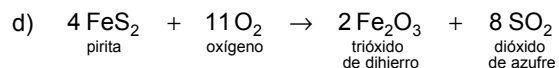
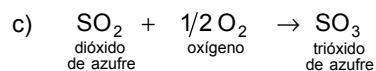
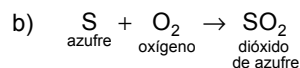
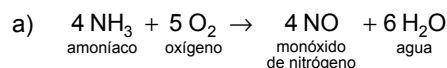
13.46 Pon un ejemplo de actuación del ácido nítrico como agente nitrante.

Como agente nitrante, el ácido nítrico actúa, por ejemplo, en la síntesis de la nitroglicerina:



13.47 Completa, formula y ajusta las siguientes reacciones:

- a) Amoníaco + oxígeno molecular.
- b) Azufre + oxígeno molecular.
- c) Dióxido de azufre + oxígeno molecular.
- d) Pirita + oxígeno molecular.
- e) Monóxido de nitrógeno + oxígeno molecular.



13.48 Completa el siguiente cuadro, indicando, para cada sustancia, cuál es el método industrial que utiliza para su síntesis y cuáles son los reactivos o sustancias de partida necesarios.

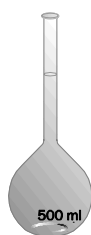
Sustancia principal que se obtiene	Nombre del proceso industrial	Sustancias o material de partida
Ácido sulfúrico	Método de las cámaras de plomo Método de contacto	SO ₂ y SO ₃
Amoníaco	Proceso Haber-Bosch	N ₂ + H ₂
Ácido nítrico	Método Ostwald	NO + NO ₂
Sodio	Método Downs	NaCl fundido
Cloro	Método Downs	NaCl fundido
Nitrógeno	Destilación fraccionada aire líquido	Aire
Oxígeno	Destilación fraccionada aire líquido	Aire
Azufre	Proceso Frasch	Mineral azufre + agua
Boro	Método Hall	Al ₂ O ₃

QUÍMICA DE LABORATORIO Y QUÍMICA INDUSTRIAL

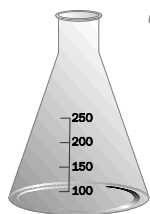
13.49 Completa la siguiente tabla con las características de los procesos llevados a cabo en un laboratorio y en una planta de industria química.

	En un laboratorio	En una planta industrial
Cantidades de reactivos	Pequeñas	Grandes
Uso de catalizadores	No	Generalmente sí
Tratamiento de residuos	Tirar	No tirar: neutralizar y reciclar
Interés de los subproductos	Despreciar	Rescatar
Valores de presión	Atmosférico	Variables (hasta altas presiones)
Valores de temperatura	Calentamiento suave	Hasta altas temperaturas

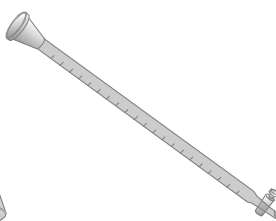
13.50 Los materiales siguientes son de uso frecuente en el laboratorio: matraz aforado, matraz erlenmeyer, bureta, pipeta, probeta, vaso de precipitados. Dibuja y describe cada uno de ellos indicando sus funciones y utilización.



Matraz aforado



Erlenmeyer



Bureta



Pipeta



Probeta



Vaso de precipitado

- Matraz aforado: se emplea para preparar y almacenar disoluciones. No se puede calentar, ya que al hacerlo variaría la medida exacta de su capacidad
- Matraz erlenmeyer: sirve para recoger líquidos. La forma de su boca permite agitar los líquidos que contienen sin que se derramen.
- Bureta: para medidas de líquidos con precisión. Posee una llave que permite controlar el líquido que sale.
- Pipeta: permite trasvasar pequeñas cantidades de líquidos y adicionar pequeñas cantidades de los mismos.
- Probeta: se emplea para medir volúmenes de líquidos con precisión y en mayor cantidad que con la bureta.
- Vaso de precipitados: recipiente para contención de sólidos o líquidos; también sirve para realizar mezclas y reacciones químicas. Mide volúmenes de forma aproximada y se puede calentar.

13.51 En ciertas baterías de coche se utiliza como electrolito ácido sulfúrico al 33,5% y $1,25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de densidad. Al llegar al instituto nos damos cuenta de que a la batería le falta electrolito, pero en el laboratorio solo hay ácido sulfúrico concentrado al 95% y densidad $1,841 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Se nos ocurre preparar 100 mL de una disolución apta para poder rellenar la batería. ¿Cómo lo haríamos?

a) Indica la cantidad de ácido que debo tomar.

b) Explica el procedimiento a seguir.

c) Dibuja el material utilizado en el laboratorio.

a) Puedo calcular la cantidad de ácido de laboratorio que debo tomar a partir de las densidades y de las riquezas de ambos ácidos (el de la batería y el del laboratorio):

$$100 \text{ (mL \acute{a}c.bat.)} \cdot \frac{1,25 \text{ (g \acute{a}c.bat.)}}{1000 \text{ (mL \acute{a}c.bat.)}} \cdot \frac{33,5 \text{ (g H}_2\text{SO}_4)}{100 \text{ (g \acute{a}c.bat.)}} \cdot \frac{100 \text{ (g \acute{a}c.lab.)}}{95 \text{ (g H}_2\text{SO}_4)} \cdot \frac{1000 \text{ (mL \acute{a}c.lab.)}}{1,841 \text{ (g \acute{a}c.lab.)}} = 24 \text{ mL \acute{a}c.lab.}$$

b) Con una pipeta mido 24 mL del ácido del laboratorio, introduzco la cantidad en un matraz aforado de 100 mL, añado agua hasta acercarme a la línea de aforo y al final, con un cuentagotas y con cuidado, enraso hasta obtener los 100 mL de disolución.

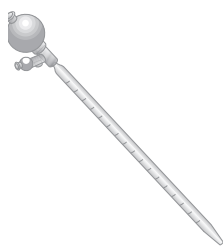
c)



Matraz aforado



Vaso de precipitado



Pipeta con mecanismo de succión



Cuentagotas

QUÍMICA Y MEDIO AMBIENTE

13.52 ¿Por qué el ozono es beneficioso y, a la vez, perjudicial?

El ozono es un gas irritante y un oxidante muy fuerte pero, cuando forma parte de la estratosfera (capa que se extiende desde los 15 hasta los 55 km), crea una capa que absorbe las radiaciones ultravioletas (tan peligrosas para los seres vivos), razón por la que puede considerarse beneficioso.

Sin embargo, también puede encontrarse en la atmósfera (ozono troposférico) de zonas urbanas muy contaminadas y entonces, al ser respirado por los seres vivos, se convierte en un gas muy tóxico: en pequeñas cantidades produce dificultades respiratorias, irritación de los ojos, tiene efectos nocivos sobre la vegetación y sobre muchos materiales como caucho, plásticos, pinturas, etc. y, por ello, es considerado un gas perjudicial.

13.53 Explica brevemente el efecto invernadero y sus consecuencias atendiendo al esquema:

- ¿En qué consiste este efecto?
- Indica el origen de los gases del efecto invernadero y sus consecuencias para el planeta.
- Propón estrategias para reducir los gases del efecto invernadero asociados a la actividad humana.

a) La Tierra absorbe una pequeña parte de la energía radiante procedente del Sol, otra parte la consumen las plantas para realizar la función clorofílica y el resto se emite de nuevo al espacio en forma de radiación infrarroja. Algunos gases de la atmósfera (dióxido de carbono, metano, monóxido de nitrógeno, ozono, etc.) absorben parte de esta energía infrarroja emitida por la Tierra, lo que produce un aumento de temperatura de la atmósfera.

b) El principal causante del efecto invernadero es el dióxido de carbono. Este gas procede principalmente de la combustión de combustibles que se lleva a cabo a escala tanto industrial como doméstica, aunque su concentración también aumenta gracias a los incendios y a la desaparición de los bosques por la tala de árboles. Cuando estos procesos de combustión tienen lugar de manera incompleta se genera gas metano, que también contribuye a aumentar el efecto invernadero. Este supone un aumento de la temperatura del planeta que, al modificar el clima, puede causar sequías, aparición de plagas y epidemias, disminución de tierras de cultivo, la fusión de los casquetes polares, la aparición de nuevas zonas desérticas, etc.

c) Hay que evitar, en la medida de lo posible, los procesos de combustión de hidrocarburos. En el entorno doméstico se puede conseguir utilizando menos el coche y más el transporte público o haciendo uso de otro tipo de combustibles más ecológicos, disponiendo de termostatos para racionalizar el uso de la calefacción, etc.

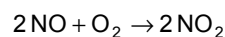
Sin embargo, el problema está en el uso de hidrocarburos y de carbón para la producción de energía en las centrales térmicas. Para reducir las emisiones de dióxido de carbono, debería potenciarse el uso de energías renovables, como la solar o la eólica.

13.54 Explica brevemente por qué las emisiones de óxidos de nitrógeno están implicadas en la generación de la lluvia ácida, atendiendo al siguiente esquema:

- Origen de las emisiones de óxidos de nitrógeno asociadas a la actividad humana.
- Reacciones de formación de óxidos de nitrógeno.
- Estrategias para reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno asociadas a la actividad humana.

a) Las emisiones de óxidos de nitrógeno provienen de la combustión de combustibles en vehículos de motor, en centrales de generación de energía eléctrica (principalmente centrales térmicas) y en las fábricas de fertilizantes.

b) $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$

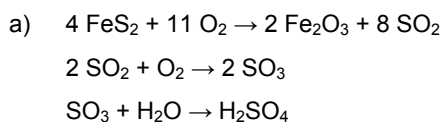


c) Una estrategia para reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno es evitar los combustibles fósiles y hacer uso de energías renovables.

PROBLEMAS DE SÍNTESIS

13.55 En una planta de síntesis de ácido sulfúrico por el método de las cámaras de plomo se desea obtener dicho ácido partiendo de la pirita.

- Escribe las ecuaciones de las reacciones correspondientes a las tres etapas del proceso.
- ¿Qué cantidad de pirita al 75% de riqueza se necesita para preparar una tonelada de ácido sulfúrico al 80% en peso si el rendimiento global de la planta es del 70%?
- ¿Qué otro método industrial conoces de obtención de ácido sulfúrico? ¿Se podría haber utilizado en este caso, con esta materia prima?
- Indica dos diferencias entre ambos procesos.
- Indica dos aplicaciones importantes del ácido sulfúrico.
- ¿Qué efecto contaminante provocan las posibles pérdidas de los gases que se producen como intermedios en la reacción si se expulsan a la atmósfera?
- ¿Cuál es la fuente principal de óxidos de azufre contaminantes en nuestra sociedad?
- ¿Qué se podría hacer para disminuir las emisiones de estos gases?



- b) Calculamos la cantidad de ácido sulfúrico que queremos preparar:

$$10^6 (\text{g disol. H}_2\text{SO}_4) \cdot \frac{80 (\text{g H}_2\text{SO}_4)}{100 (\text{g disol. H}_2\text{SO}_4)} \cdot \frac{1 (\text{mol H}_2\text{SO}_4)}{97,1 (\text{g H}_2\text{SO}_4)} = 8239 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

Teniendo en cuenta la estequiometría de las reacciones, resulta:

$$8239 (\text{mol H}_2\text{SO}_4) \cdot \frac{1 (\text{mol SO}_3)}{1 (\text{mol H}_2\text{SO}_4)} \cdot \frac{2 (\text{mol SO}_2)}{2 (\text{mol SO}_3)} \cdot \frac{4 (\text{mol FeS}_2)}{8 (\text{mol SO}_2)} \cdot \frac{220 (\text{g FeS}_2)}{1 (\text{mol FeS}_2)} \cdot \frac{100 (\text{g pirita})}{75 (\text{g FeS}_2)} = 1,21 \cdot 10^6 \text{ g pirita}$$

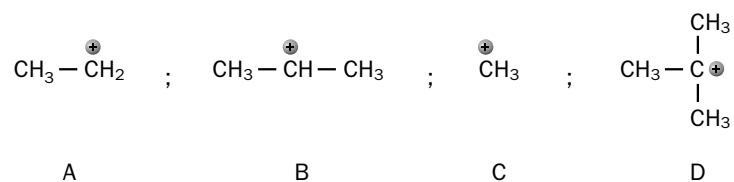
Según esto, necesitaríamos 1,21 toneladas de pirita. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el rendimiento de la planta es del 70%, por tanto, la cantidad necesaria sería:

$$1,21 (\text{toneladas pirita}) \cdot \frac{100}{70} = 1,73 \text{ toneladas pirita}$$

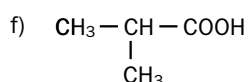
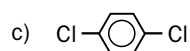
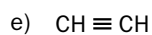
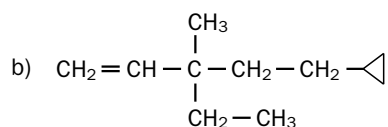
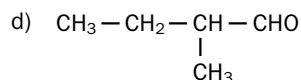
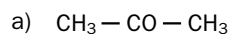
- Método de contacto. Se podría utilizar siempre que, entre ese 25% de impurezas de la pirita, no haya elementos que destruyan o envenenen el catalizador. Conviene utilizar azufre como materia prima.
- La concentración del ácido obtenido es diferente: con el método de las cámaras de plomo se obtiene una concentración máxima del 80%, mientras que con el de contacto se pueden obtener concentraciones de hasta el 98%.
En el método de las cámaras de plomo, la catálisis es homogénea y los catalizadores suelen ser gases, mientras que en el método de contacto la catálisis es heterogénea y el catalizador es un sólido.
- El ácido sulfúrico se emplea en la obtención de fertilizantes y explosivos, y en la fabricación de otros ácidos, como el ácido nítrico.
- Lluvia ácida.
- La principal fuente de óxidos de azufre es la combustión de combustibles fósiles, sobre todo del carbón.
- Evitar el uso de combustibles fósiles, mediante un mayor uso del transporte público o de combustibles ecológicos, así como hacer uso de energías limpias.

14 Química del carbono

- ¿Los alquenos son solubles en agua? ¿Por qué?
- Ordena de mayor a menor punto de ebullición: metano, etano y propanol. Explica tu respuesta.
- Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas (razona tu respuesta).
 - Las reacciones de adición se caracterizan por su facilidad para formar enlaces dobles.
 - Los carbocationes se producen en reacciones en las que se producen rupturas heterolíticas.
 - La ruptura homolítica u homopolar conduce a dos moléculas sin reactividad.
 - Las reacciones en las que se pierden pequeñas moléculas se llaman “de adición”.
- Completa las siguientes reacciones e indica el tipo al que pertenecen.
 - $\text{CH}_4 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) \xrightarrow{h\nu}$
 - $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \xrightarrow{h\nu}$
 - $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3 (\text{g}) + \text{HI} (\text{g}) \xrightarrow{h\nu}$
 - $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3 (\text{g}) + \text{HBr} (\text{g}) \xrightarrow{h\nu}$
- Dados los compuestos orgánicos acetona y el 3-propenol:
 - escribe su fórmula.
 - ¿son isómeros? ¿De qué tipo?
 - ¿puedes indicar otro isómero del mismo tipo de los dos compuestos?
 - indica un isómero de posición del 3-propenol. ¿Puede la acetona tener isómeros de este tipo?
- Ordena por orden creciente de estabilidad los siguientes carbocationes:



7. Nombra los siguientes compuestos:



8. Razona si los reactivos nucleófilos son bases o ácidos de Lewis.

9. Representa la estructura de Lewis del 1-cloropropano: $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

10. En la molécula de eteno:

a) ¿cuál es la hibridación que presentan los átomos de carbono?

b) ¿cuántos enlaces σ y cuántos π hay en total en la molécula?

Dato. $Z(\text{C}) = 6$.

11. El etanol y el 1,2-dibromoetano pueden obtenerse a partir del mismo compuesto. ¿Cuál? Realiza un esquema de las dos reacciones que dan lugar a estos dos compuestos a partir de un único compuesto.

12. Tenemos el metilbenceno y queremos introducir otro grupo metilo en el anillo bencénico. Explica qué efecto electrónico ejerce el grupo metilo presente en el anillo a la hora de introducir este segundo grupo y, por tanto, qué compuesto se formará mayoritariamente.

Solucionario

1. No, las moléculas de alcanos son apolares y el agua es un disolvente polar.
2. El metano y el etano son alcanos, compuestos apolares cuyos puntos de fusión y ebullición son muy bajos debido a que las fuerzas de unión entre las moléculas son muy débiles (fuerzas de Van der Waals de tipo London). En la serie homóloga, las fuerzas de este tipo aumentan al aumentar la cadena y, por tanto, la masa molecular. Por ello, el etano tendrá mayor punto de fusión y de ebullición que el metano.
- En cuanto al metanol, el grupo hidroxilo de las moléculas puede formar enlaces de hidrógeno intermoleculares, y tendrá mayor punto de fusión y de ebullición que los anteriores. Así, el orden correcto es:

$$T_{eb}(\text{metanol}) > T_{eb}(\text{etano}) > T_{eb}(\text{metano})$$

3. Las afirmaciones son:
- falsa, implica la existencia de enlaces múltiples en los que se va a incorporar una molécula sencilla.
 - Verdadera, se producen en reacciones que transcurren mediante un mecanismo de ruptura heterolítica.
 - falso, conduce a la formación de radicales libres muy reactivos.
 - falsa, son las de eliminación.
4. Las reacciones son:
- $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{Cl}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$. Reacción de sustitución de cloro por hidrógeno (ruptura homolítica, vía radicales libres)
 - $\text{CH}_2 = \text{CH}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \xrightarrow{h\nu} 2 \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Reacción de adición de oxígeno a un doble enlace (es una oxidación, concretamente una combustión).
 - $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3(\text{g}) + \text{HI}(\text{g}) \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{CHICH}_3(\text{g})$. Reacción de adición al doble enlace.
 - $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3(\text{g}) + \text{HBr}(\text{g}) \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{-CHBr-CH}_3(\text{g})$. Reacción de sustitución o desplazamiento (del grupo hidroxilo por un bromo).
5. Para la acetona y el 3-propenol:
- $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ y $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-OH}$.
 - Sí, son isómeros de función (los dos responden a la fórmula empírica $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ y tienen grupos funcionales distintos).
 - El propanal (dehído) ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COH}$).
 - El 1-propenol y el 2-propenol. La acetona no tiene ningún isómero de posición, pues el grupo cetónico, -CO- , debe ser un carbono secundario, y en una cadena de tres carbonos solo existe una única posibilidad.
6. El orden de estabilidad de los carbocationes es terciario > secundario > primario > metilo (ya que es en este sentido en el que disminuye la aportación de efecto inductivo estabilizante). Por tanto, el orden por su estabilidad es:
- $$\text{carbocatión terbutilo (d)} > \text{isopropilo (b)} > \text{etilo (a)} > \text{metilo (c)}$$
7. Los nombres son:
- Propanona (su nombre tradicional es acetona).
 - 5-ciclopropil-3-etil-3-metil-1-penteno.
 - p-diclorobenceno (también 1,4-diclorobenceno).
 - 2-metilbutanal.
 - Etino (su nombre tradicional es acetileno).
 - Ácido metilpropanoico.
8. Son bases de Lewis, ya que poseen una densidad electrónica alta, bien sea por una carga formal, bien por poseer pares de electrones sin compartir. En ambos casos son especies susceptibles de ceder un par de electrones (a un ácido de Lewis que lo acepte). Un ejemplo es el ion hidroxilo (OH^-).

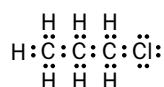
9. Establecemos la configuración electrónica de los diferentes elementos:

C → $1s^2 2s^2 2p^2$. Según esto, la covalencia del carbono sería 2, pero el carbono presenta covalencia 4 al formarse orbitales híbridos sp^3 .

H → $1s^1$. Tiene covalencia 1.

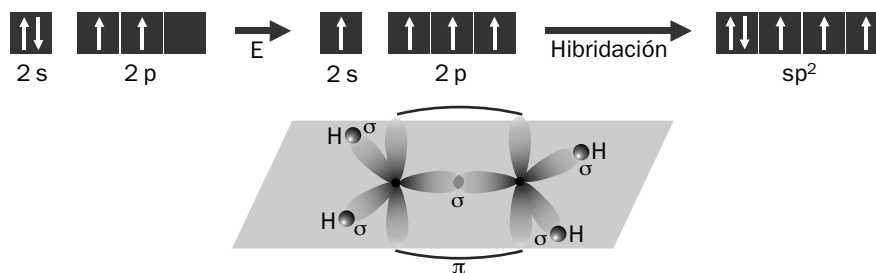
Cl → $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Tiene covalencia 1, al tener un electrón desapareado.

La estructura de Lewis del 1-cloropropano es:



10. Para la molécula de eteno, $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$:

- Ambos carbonos tienen hibridación sp^2 . Cada carbono combina 1 OA tipo s con 2 OA tipo p, para obtener tres orbitales híbridos sp^2 , iguales en forma y energía, dirigidos hacia los vértices de un triángulo equilátero, formando entre sí ángulos de 120° .
- Los tres orbitales sp^2 de cada carbono poseen un electrón cada uno y originan tres enlaces tipo σ (dos con átomos de H y uno con otro orbital híbrido del otro carbono).

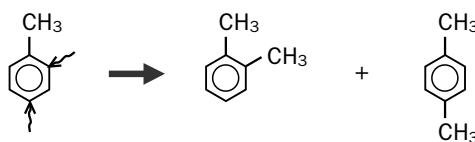


Cada carbono posee un OA tipo p con un electrón desapareado. Entre ellos forman un enlace tipo π , por solapamiento lateral.

Por tanto, hay cinco enlaces σ y un enlace π .

11. Ambos se pueden obtener por reacciones de adición al doble enlace del eteno (etileno): adición de agua en medio ácido ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{CH}_3\text{--CH}_2\text{OH}$) y adición de bromo ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{BrCH}_2\text{--CH}_2\text{Br}$).

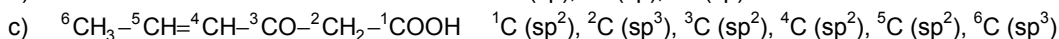
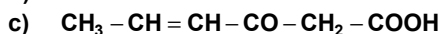
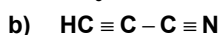
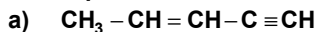
12. El grupo metilo posee un efecto inductivo positivo, es decir, es un grupo activante del anillo y, por tanto, orienta a los sustituyentes a las posiciones orto y para, es decir, hacia las posiciones 2 y 4 del anillo bencénico. Así los productos mayoritarios de la sustitución serán el ortodimetilbenceno (1,2-dimetilbenceno) y el paradimetilbenceno (1,4-dimetilbenceno).



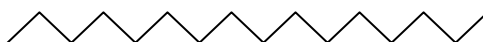
14 Química del carbono

EJERCICIOS PROPUESTOS

14.1 Señala para cada átomo de carbono de los siguientes compuestos qué hibridación debe poseer.

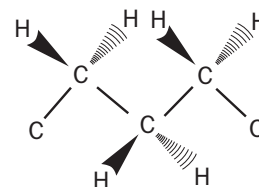


14.2 Muchas veces, para simplificar, la cadena de carbonos de los alcanos se representa por líneas en zigzag. ¿Qué relación tiene con la estructura espacial de estos?

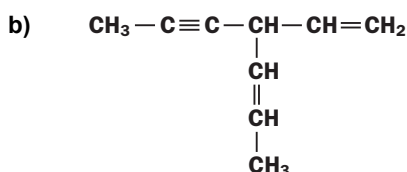
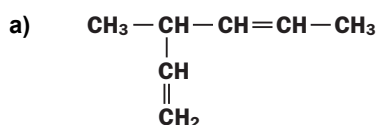


En los alcanos, alrededor del carbono, se disponen los sustituyentes en geometría tetraédrica (hibridación sp^3).

El zigzag representa las uniones C-C. Los dos hidrógenos de cada carbono no se representan, al saber que estarán orientados uno hacia delante y el otro hacia detrás respecto del plano formado por la cadena de carbonos.



14.3 Nombra los compuestos:



a) 3-metil-1,4-hexadieno.

b) 4-etenil-2-hepten-5-ino (o 4-vinil-2-hepten-5-ino).

14.4 Formula los compuestos:

a) 4-etil-3-metiloctano.

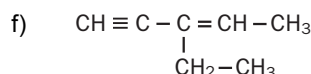
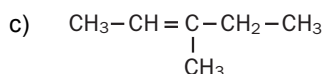
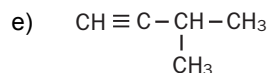
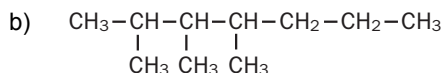
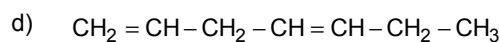
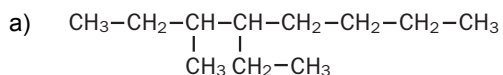
d) 1,4-heptadieno.

b) 2,3,4-trimetilheptano.

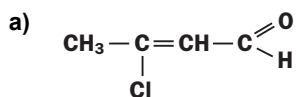
e) metilbutino.

c) 3-metil-2-penteno.

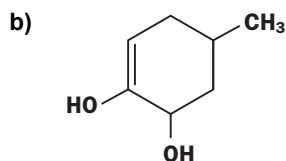
f) 3-etil-3-penten-1-ino.



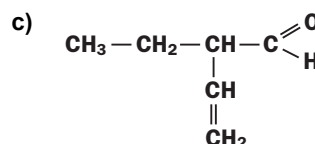
14.5 Nombra los siguientes compuestos:



a) 3-cloro-2-butenal.



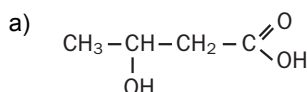
b) 5-metil-2-ciclohexen-1,2-diol



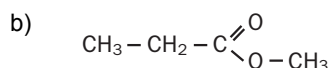
c) 2-etil-3-butenal.

14.6 Formula los siguientes compuestos:

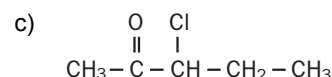
a) **Ácido 3-hidroxi-butanoico.**



b) **Propanoato de metilo.**



c) **3-cloro-2-pentanona.**



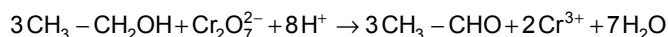
14.7 La reacción de oxidación del etanol presente en el vino hace que este se transforme en el ácido acético, reconocido por su penetrante olor. Así se obtiene vinagre.

a) **Escribe la reacción de oxidación con sus pasos intermedios.**

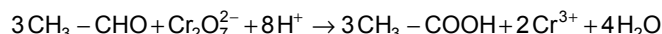
b) **El compuesto intermedio, ¿es un aldehído o una cetona?**

a) La oxidación se realiza en presencia de sustancias oxidantes como el permanganato o el dicromato de potasio.

– 1.ª etapa: oxidación del etanol a etanal:



– 2.ª etapa: oxidación del etanal a ácido etanoico:

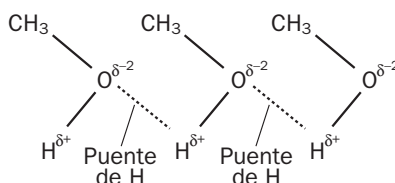


b) Es un aldehído, ya que se obtiene a partir de un alcohol primario (el -OH se encuentra en un C terminal).

14.8 El metanol se denomina “alcohol de madera” porque antiguamente se producía mediante destilación destructiva de esta.

¿Puedes justificar que sea un líquido a temperatura ambiente mientras que el propano es un gas?

La masa molar del propano (C₃H₈) es 44 u, mientras que la del metanol (CH₄O) es de 32 u. Al tener una masa y una longitud de cadena mayores, el propano debería tener un punto de ebullición superior que el metanol. Sin embargo, la polaridad del grupo hidroxilo (OH) de los alcoholes da lugar a la unión de sus moléculas por enlaces de hidrógeno, más fuertes que las fuerzas de Van der Waals, que actúan entre las moléculas de propano.



14.9 Dados los siguientes compuestos: butano, ácido etanoico y propanol,

a) **Escribe sus fórmulas.**

b) **Ordénalos según un valor creciente de punto de ebullición y justifica tu respuesta.**

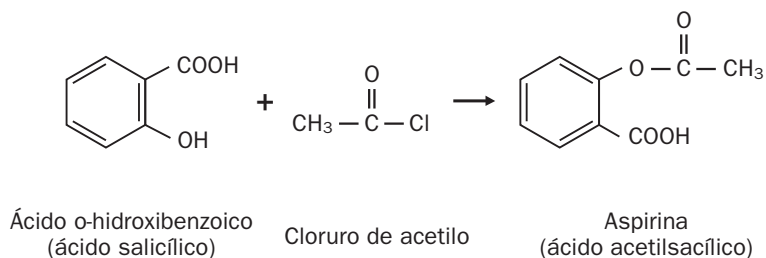
a) Butano: CH₃-CH₂-CH₂-CH₃. Ácido etanoico: CH₃-COOH. Propanol: CH₃-CH₂-CH₂-OH.

El punto de ebullición depende de la atracción entre moléculas, provocada por la masa molar y la polaridad de las mismas. Puesto que las masas molares son parecidas, el factor determinante es la diferencia de polaridad en los distintos compuestos. Las moléculas de butano son apolares y se atraen entre sí por débiles fuerzas de Van der Waals, Las moléculas de propanol y las de ácido etanoico son polares y se unen entre sí por enlaces de hidrógeno originados, respectivamente, por los grupos hidroxilo (OH) y los grupos carboxílicos (COOH), que establecen puentes de hidrógeno más intensos. Por tanto, el orden pedido sería:

butano < propanol < ácido etanoico

14.10 La aspirina es el medicamento más consumido debido a sus propiedades analgésicas y antipiréticas. Su nombre químico es ácido acetilsalicílico.

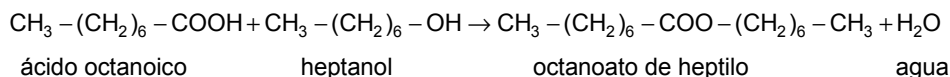
Se puede obtener por esterificación del ácido salicílico (ácido 2-hidroxibenzoico o ácido orto-hidroxibenzoico) con el cloruro de acetilo (cloruro de etanoilo). Formula los compuestos y escribe la reacción.



14.11 Muchos ésteres tienen un aroma característico que los hace muy útiles como saborizantes y como fragancias artificiales.

¿A partir de qué dos compuestos podrías obtener esencia de frambuesa sabiendo que es octanoato de heptilo? Fórmulalos y escribe el esquema de reacción.

El procedimiento sería una reacción de esterificación (ácido + alcohol → éster + agua) a partir del ácido octanoico y el heptanol:



14.12 Entre los componentes de la esencia de rosas están el butirato de etilo (butanoato de etilo), el nonanoato de etilo y el undecilato de pentilo. Estos compuestos son responsables de su agradable aroma.

a) Formula los compuestos.

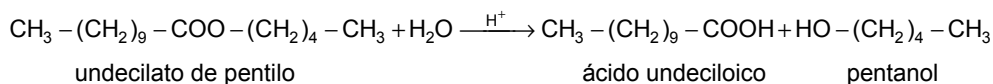
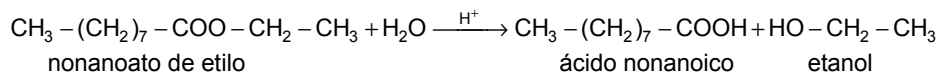
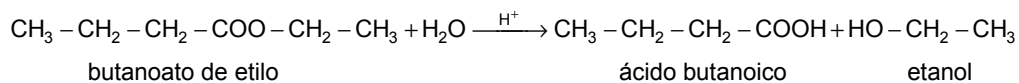
b) ¿Qué pasaría si añadiéramos sin querer un ácido diluido?

a) Butanoato de etilo: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

Nonanoato de etilo: $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

Undecilato de pentilo: $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_9 - \text{COO} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH}_3$

b) En medio ácido se produce la hidrólisis del éster, lo que da lugar al ácido y al alcohol originario de cada uno. Así tendríamos:



14.13 El aguijón de la abeja introduce una mezcla ácida de sustancias. Un remedio casero es tratar rápidamente la picadura con amoníaco diluido. ¿Por qué?

Sin embargo, la mordedura de avispa introduce una mezcla alcalina de sustancias. ¿Sería útil el remedio?

El amoníaco es una base que neutraliza los efectos de los ácidos inoculados.

Por el contrario, si lo que se introduce es una mezcla alcalina de sustancias, el amoníaco no daría lugar a ninguna reacción de neutralización.

14.14 Observa las fórmulas del paracetamol, el ibuprofeno y la aspirina e identifica los grupos funcionales presentes en cada una de ellas.

En los casos en los que hay varias funciones orgánicas, señala cuál es la principal.

	Principal	Secundario
Paracetamol	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}-\text{R} \\ \text{(carboxiamida)} \end{array}$	$-\text{OH} \\ \text{(hidroxilo)}$
Ibuprofeno	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \\ \text{(carboxilo)} \end{array}$	
Aspirina	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \\ \text{(carboxilo)} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{R} \\ \text{(éster)} \end{array}$

14.15 Lee el siguiente artículo sobre la incineradora de Valdemingómez en Madrid en la dirección: www.e-sm.net/q2bach65.

Realiza un breve informe sobre esta forma de obtención de energía.

Si bien la respuesta debe ser elaborada libremente por cada alumno, es importante que entiendan la necesidad de reducir la emisión de contaminantes a la atmósfera, generados en la gestión y en el tratamiento de los residuos sólidos urbanos, a la vez que se obtiene un gas, el metano, apto para consumir como carburante y acercándose así al objetivo medioambiental de "vertido cero". Además, es interesante el hecho de que se utilice agua y aire para separar el metano de los gases que lo acompañan, en vez de emplear productos químicos que generan residuos líquidos y que requieren tratamientos posteriores para su eliminación.

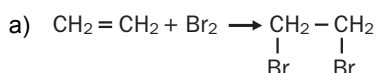
14.16 El destino final de la biomasa es la combustión, en la que, por tratarse de materia orgánica, se va a producir CO₂. ¿Se puede considerar entonces que es realmente una energía limpia?

Se puede considerar una energía limpia, pues aunque se produce dióxido de carbono (CO₂), su aporte al efecto invernadero es casi nulo, pues al regenerarse de nuevo la biomasa, ese CO₂ se fija por el proceso de la fotosíntesis.

14.17 ¿Cómo se obtiene el compuesto 1,2-dibromoetano a partir del eteno?

a) Escribe la reacción.

b) ¿Qué tipo de reacción es?



b) Es una reacción de adición de un halógeno a un doble enlace.

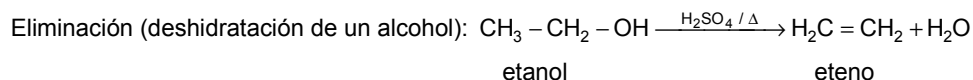
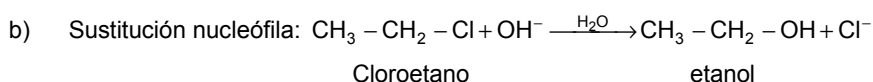
14.18 En el siguiente proceso: cloroetano + sosa diluida en agua \longrightarrow A + ácido sulfúrico $\xrightarrow{\text{calentar}}$ B,

a) Nombra las sustancias A y B.

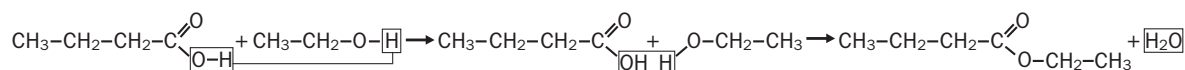
b) Identifica el tipo de reacciones que han tenido lugar.

a) A: CH₃ - CH₂ - OH (etanol).

B: CH₂ = CH₂ (eteno)

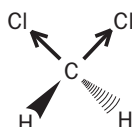


- 14.19 Se hace reaccionar el ácido butanoico con el etanol. ¿Qué compuesto se forma? Indica el tipo de mecanismo de la reacción.



Se trata de una reacción de esterificación (condensación), en la que un ácido carboxílico y un alcohol se unen para formar un éster, desprendiéndose en el proceso una molécula pequeña de agua. El mecanismo de la reacción es una sustitución nucleófila, en la que el alcohol es el reactivo nucleófilo que, con el par de electrones libres, ataca a zonas de baja densidad electrónica, en nuestro caso, al carbono carboxílico.

- 14.20 El diclorometano, aunque tóxico, es un disolvente muy utilizado. ¿Qué efecto electrónico posee el cloro? El carbono, ¿presenta alta o baja densidad electrónica?



Por su elevada electronegatividad, mucho mayor que la del carbono (C), el cloro (Cl) atrae hacia sí el par de electrones del enlace sigma (σ) C-Cl, por lo que el Cl presenta un efecto inductivo negativo (-I).

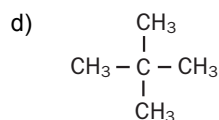
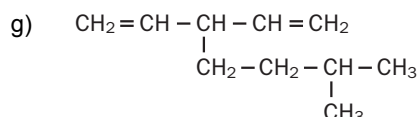
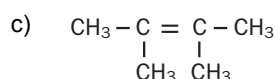
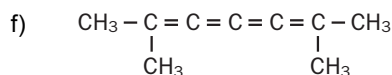
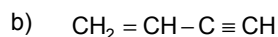
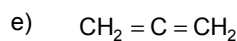
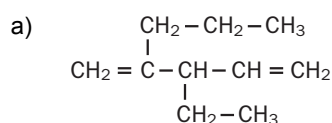
Debido a este efecto (-I) que presentan ambos Cl, los C presentarán baja densidad electrónica. Por este motivo, los carbonos (con alta densidad de carga positiva) serán fácilmente atacables por reactivos nucleófilos y se producirán sustituciones nucleófilas. Esto convierte al C en un buen disolvente.

EJERCICIOS Y PROBLEMAS

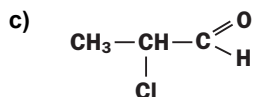
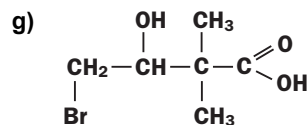
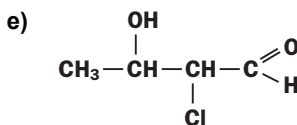
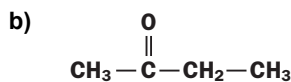
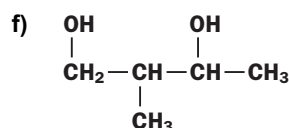
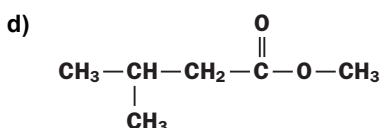
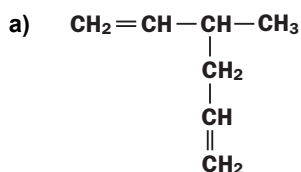
FORMULACIÓN Y NOMENCLATURA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

- 14.21 Formula los siguientes hidrocarburos:

- 3-etil-2-propil-1,4-pentadieno.
- 1-buten-3-ino.
- 2,3-dimetil-2-buteno.
- Dimetilpropano.
- Propadieno.
- 2,6-dimetil-2,3,4,5-heptatetraeno.
- 3-isopentil-1,4-pentadieno; también llamado 3-(3-metilbutil)-1,4-pentadieno.



14.22 Nombra:

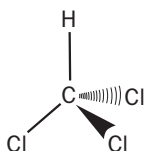


- 3-metil-1,5-hexadieno.
- Butanona.
- Ácido 2-cloropropanoico.
- 3-metilbutanoato de metilo.
- 2-cloro-3-hidroxi-2-butanal.
- 2-metil-1,3-butanodiol.
- Ácido 4-bromo-3-hidroxi-2,2-dimetilbutanoico.

14.23 El triclorometano, también llamado “cloroformo”, es un líquido incoloro muy utilizado como disolvente en el laboratorio. Fue utilizado ampliamente como anestésico, aunque ha sido sustituido por otros compuestos menos tóxicos.

¿Podrías indicar la estructura espacial aproximada que tendría, conforme a la hibridación de su átomo de carbono?

En el cloroformo (CCl_3), el carbono posee hibridación sp^3 . Los sustituyentes se disponen hacia los vértices de un tetraedro regular, cuyos ángulos son de, aproximadamente, 109° .



14.24 La metilamina ($\text{CH}_3\text{-NH}_2$) es una amina primaria (un H del metano se ha sustituido por un grupo -NH_2). Se utiliza en la industria fotográfica como acelerador del revelado y en la industria textil para reblandecer pieles y cuero. Se manipula con mucha precaución, pues es tóxica por inhalación.

Escribe y nombra los seis primeros compuestos de la serie homóloga a la que pertenece la metilamina.

- Metilamina: CH_3-NH_2
- Etilamina: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
- Propilamina: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
- Butilamina: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
- Pentilamina: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
- Hexilamina: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$

14.25 Formula y nombra al menos cuatro isómeros para cada una de las siguientes fórmulas:

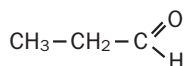
a) C_3H_6O

b) C_5H_{12}

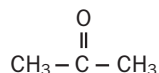
c) C_4H_8O

d) $C_2H_4O_2$

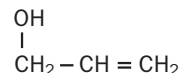
a) Propanal



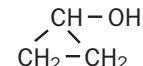
Propanona



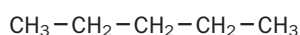
2-propen-1-ol



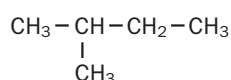
Ciclopropanol



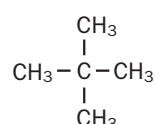
b) Pentano



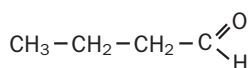
Metilbutano



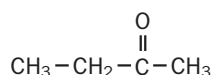
Dimetilpropano



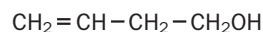
c) Butanal



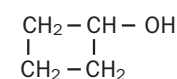
Butanona



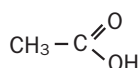
3-buten-1-ol



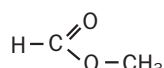
Ciclobutanol



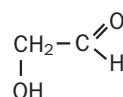
d) Ácido etanoico



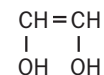
Metanoato de metilo



Hidroxietanal



1,2-etenodiol



14.26 Los siguientes compuestos están mal nombrados. Dibuja su fórmula, indica cuál es el fallo cometido y escribe su forma correcta de nomenclatura.

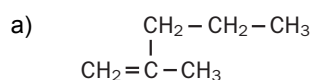
a) 2-propil-1-propeno.

b) 3-etenil-1-hexeno.

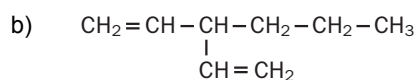
c) 3-propil-1-pentino.

d) 2-(1-propenil)-1,4-pentadieno.

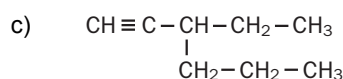
e) 2-oxo-1-propanol.



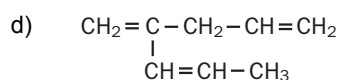
La cadena principal, además de contener el doble enlace, debe ser la más larga. Así pues, el compuesto correctamente nombrado es 2-metil-1-penteno.



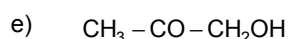
La cadena principal debe ser la que contenga el máximo número de insaturaciones. Por tanto, el compuesto correctamente nombrado es 3-propil-1,4-pentadieno.



La cadena principal, además de contener el triple enlace, debe ser la más larga. En consecuencia, el compuesto correctamente nombrado es 3-etil-1-hexino.



Las tres cadenas posibles tienen el mismo número de insaturaciones por lo que, de ellas, debemos escoger como principal la más larga y empezar a contar los carbonos utilizando los localizadores más bajos. Así pues, el compuesto correctamente nombrado es 4-metenil-1,5-heptadieno.



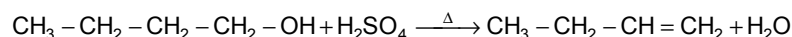
La función principal es la cetona, no el alcohol. Por tanto, el compuesto correctamente nombrado es la hidroxipropanona.

PROPIEDADES Y REACCIONES QUÍMICAS DE LOS HIDROCARBUROS

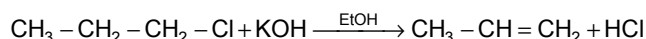
14.27 Indica los productos principales de las siguientes reacciones químicas y señala en cada caso el tipo de reacción que es.

- a) 1-butanol + ácido sulfúrico (+ calor) →
- b) 1-cloropropano + disolución alcohólica de potasa →
- c) 1,3-butadieno + H₂ (cat) →
- d) Eteno + ácido sulfúrico diluido →
- e) Propeno + cloruro de hidrógeno →
- f) 2-buteno + Cl₂ →
- g) 2-penteno + permanganato de potasio →

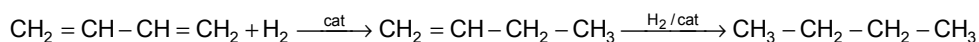
a) Reacción de deshidratación de un alcohol (eliminación). Se obtiene 1-buteno y agua.



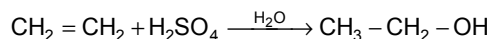
b) Deshidrohalogenación de halogenuro de alquilo (eliminación). Se obtiene propeno y cloruro de hidrógeno.



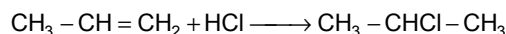
c) Reacción de hidrogenación o adición (electrófila) de hidrógeno a dobles enlaces. Se obtiene 1-buteno y, con exceso de hidrógeno, butano.



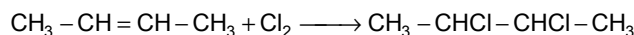
d) Reacción de adición electrófila al doble enlace. Se obtiene etanol.



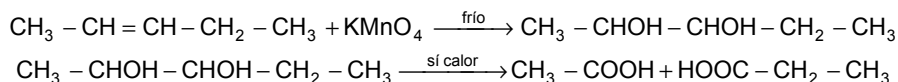
e) Reacción de adición electrófila de halogenuro de hidrógeno al doble enlace. Según la regla de Markownikov, cuando se adiciona un reactivo asimétrico (HCl) sobre un enlace múltiple (C=C o C≡C), se realiza de manera que la parte positiva del reactivo (H⁺) se adicione al átomo de carbono menos sustituido (con más H) y la negativa (Cl⁻) al más sustituido. Se obtiene 2-cloropropano.



f) Reacción de adición electrófila de halógenos al doble enlace. Se obtiene 2,3-diclorobutano.



g) Reacción de oxidación del doble enlace. Se obtiene 2,3-pentanodiol.



14.28 De un compuesto orgánico se sabe que es un hidrocarburo, pero no se sabe si es hexano o hexeno. Al hacerlo reaccionar con bromo, que es de color rojizo, el color rojo desaparece.

- a) ¿Qué compuesto de los dos es? ¿Por qué lo sabes?
- b) Deduce la fórmula de una sustancia cuya masa molecular es 60 u, que está compuesta por carbono en un 60,0%, hidrógeno en un 13,3%, y el resto, oxígeno. Nombra tres isómeros de dicha sustancia. Masas atómicas relativas (u): O = 16,0; C = 12,0; H = 1,0.

a) Es el hexeno, pues el bromo (Br₂) reacciona con el doble enlace y, por tanto, su color rojizo desaparece al adicionarse a la insaturación.

- b)
- $$\left. \begin{array}{l} \text{Moles de C: } \frac{60}{12} = 5 \\ \text{Moles de H: } \frac{13,3}{1} = 13,3 \\ \text{Moles de O: } \frac{26,7}{16} = 1,67 \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \frac{5}{1,67} = 2,99 \approx 3 \\ \frac{13,3}{1,67} = 7,96 \approx 8 \\ \frac{1,67}{1,67} = 1 \approx 1 \end{array} \right\} \Rightarrow \text{Fórmula empírica: C}_3\text{H}_8\text{O; fórmula molecular: (C}_3\text{H}_8\text{O)}_x$$

M ((C₃H₈O)_n) = x M (C₃H₈O); 60 = x (12 · 3 + 1 · 8 + 16 · 1); x = 1; fórmula molecular: C₃H₈O

CH₃ - CH₂ - CH₂ - OH (1-propanol); CH₃ - CHOH - CH₃ (2-propanol); CH₃ - CH₂ - O - CH₃ (etilmetiléter)

PROPIEDADES Y REACCIONES QUÍMICAS DE LOS ALCOHOLES

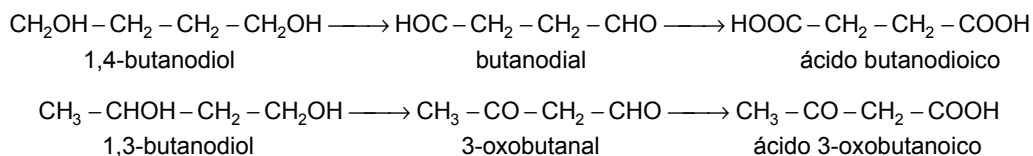
14.29 ¿Cómo explicas que el metanol sea soluble en agua en cualquier proporción mientras que el 1-hexanol es casi insoluble (su solubilidad a temperatura ambiente es de 0,6 g por cada 100 de agua)?

Ambos son compuestos polares, como el agua, debido a la diferente electronegatividad del oxígeno y del hidrógeno. Mientras que los primeros alcoholes de la serie son solubles en agua, la solubilidad disminuye al aumentar la masa molecular y la longitud de la cadena, pues la influencia del grupo funcional es menor.

14.30 Formula los siguientes alcoholes e indica cuáles darán ácido como producto final de una oxidación:

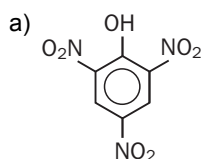
- 2-butanol.
 - 1,4-butanodiol.
 - 1,3-butanodiol.
 - 1-propen-1-ol.
 - 2,3,4-pentanotriol.
- 2-butanol: $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$.
 - 1,4-butanodiol: $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$.
 - 1,3-butanodiol: $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$.
 - 1-propen-1-ol: $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CHOH}$.
 - 2,3,4-pentanotriol: $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CH}_3$.

La oxidación de alcoholes primarios da lugar a aldehídos y, si continúa la oxidación, se obtiene un ácido carboxílico. La oxidación de alcoholes secundarios origina cetonas y los alcoholes terciarios no se oxidan. Así pues, de los alcoholes propuestos solo darían lugar a ácidos carboxílicos el 1,4-butanodiol y el 1,3-butanodiol.



14.31 El 2,4,6-trinitrofenol o ácido pícrico es la base de muchas pomadas utilizadas en la cura de quemaduras de contacto (al quemarte con una plancha, con aceite hirviendo...).

- Formula el compuesto.
- ¿Por qué no se puede usar en quemaduras provocadas por ácidos?
- ¿Por qué se le llama ácido si no tiene en su estructura una función carboxilo?



- Por ser un compuesto con cierto carácter ácido.
- Porque el hidrógeno del grupo $-\text{OH}$ tiene carácter ácido al estar unido a un elemento muy electronegativo. Los alcoholes alifáticos son tan débiles que se consideran neutros; sin embargo, los aromáticos (como el 2,4,6-trinitrofenol) son algo más ácidos, aunque también son débiles.

14.32 El etanol es el alcohol presente en las bebidas alcohólicas de consumo, como vino, cava, sidra, cerveza, etc. Su destilado, el alcohol de 96%, se puede destinar a uso sanitario por sus propiedades desinfectantes.

Si es el mismo alcohol, ¿por qué no es apto para consumo humano por ingesta? Investiga qué se le añade al alcohol para evitar que la gente lo ingiera e infórmate sobre los daños del consumo de bebidas alcohólicas en: www.e-sm.net/q2bach66.

El alcohol destinado a la sanidad con uso desinfectante está desnaturalizado con productos químicos como el cloruro de cetilpiridinio, que hace que su ingesta sea nociva y que, incluso, pueda llegar a producir ceguera.

El alcoholismo es muy destructivo para el cerebro y para el resto del organismo. Su abuso puede derivar en daños irreparables. El consumo de alcohol puede provocar dolor de cabeza y vómitos, pero, además, su abuso puede dañar el corazón, el hígado, los riñones, el cerebro, el estómago, el aparato circulatorio, la estructura ósea, etc. Además, puede provocar pérdida de memoria y algunos tipos de cáncer y, en mujeres embarazadas, el feto puede sufrir problemas mentales o físicos.

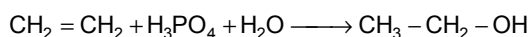
14.33 Indica los productos principales obtenidos en las siguientes reacciones químicas, y señala el tipo de reacción que es.

- 1-cloropropano + disolución acuosa de sosa.
- Eteno + ácido fosfórico diluido en agua.
- Acetona (propanona) + LiAlH_4 .
- Propanal + LiAlH_4 .
- Etanol + ácido sulfúrico + calor
- Etanol + 2-cloropropano.
- 1-butanol + ácido propanoico.
- 1-propanol + permanganato de potasio.
- Butanol + O_2 .

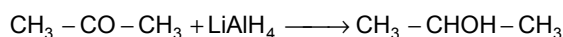
a) Reacción de sustitución nucleófila de halogenuros de alquilo. Se obtiene 1-propanol.



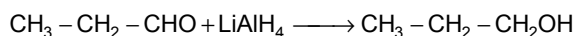
b) Reacción de adición electrófila de agua al doble enlace. Se obtiene etanol.



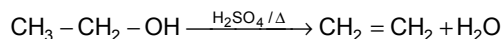
c) Reacción de reducción de una cetona a alcohol secundario. Se obtiene 2-propanol.



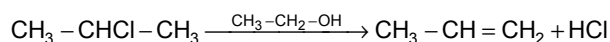
d) Reducción de un aldehído a alcohol primario. Se obtiene 1-propanol.



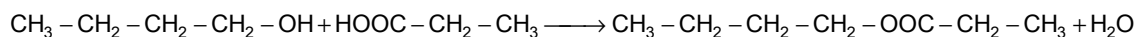
e) Reacción de deshidratación de un alcohol (eliminación). Se obtiene eteno y agua.



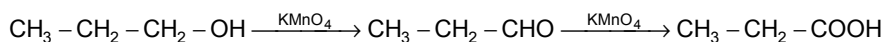
f) Sustitución de halogenuro de alquilo en medio alcohólico para formar doble enlace.



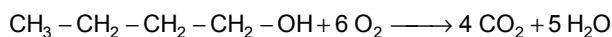
g) Reacción de esterificación (condensación). Se obtiene propanoato de butilo y agua.



h) Reacción de oxidación de un alcohol primario a ácido carboxílico. Se obtiene ácido propanoico.



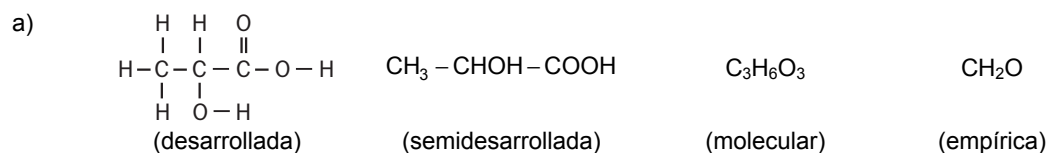
i) Reacción de combustión. Se origina dióxido de carbono y agua.



PROPIEDADES Y REACCIONES QUÍMICAS DE LOS ÁCIDOS

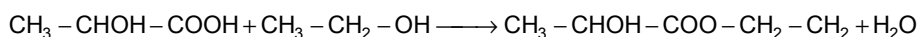
14.34 El ácido láctico o ácido 2-hidroxiopropanoico es un producto intermedio del metabolismo humano. Hasta hace poco se creía que las agujetas que aparecían tras el ejercicio brusco se debían al depósito de sus cristales en el músculo. Hoy día se explica por microrroturas de las fibras musculares.

- Escribe su fórmula desarrollada, semidesarrollada, molecular y empírica.
- Escribe y formula un compuesto que sea isómero de posición (misma función en distinto carbono).
- ¿Cómo obtendrías el lactato de etilo que se usa como disolvente de plásticos?

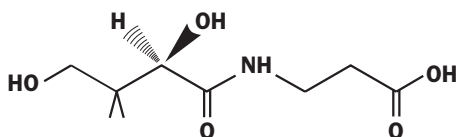


b) $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (ácido 2-hidroxiopropanoico)

c) El lactato de etilo es un éster. Se podría obtener mediante esterificación del ácido láctico con etanol:

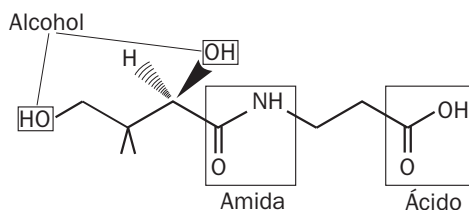


14.35 La vitamina B5 o ácido pantoteico presenta la siguiente estructura:



- Identifica todos los grupos funcionales presentes en la molécula.
- ¿Por qué con tantas funciones presentes su nombre común es “ácido ...” (pantoteico)?
- ¿Será una vitamina liposoluble o hidrosoluble? ¿Por qué?

a) Alcohol, amida y ácido:



- Porque según las normas de la IUPAC, el compuesto recibe el nombre correspondiente a la función principal (ácido), mientras que las funciones secundarias se nombran como sustituyentes.
- Será hidrosoluble, pues tiene varios grupos polares y puntos de posible formación de puentes de hidrógeno.

14.36 El ácido hexanodioico o ácido adípico se utiliza como acidulante y saborizante (E-355) en masas y levaduras debido a que no es un compuesto higroscópico.

- Formula el compuesto.
- ¿Cómo se obtiene a partir del 1,6-hexanodiol? Indica el nombre del proceso y los reactivos que podrías utilizar.
- ¿Cómo lograrías el proceso inverso (del diácido al diol)? Nombra el proceso e indica qué reactivos lo harían posible.

a) $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$

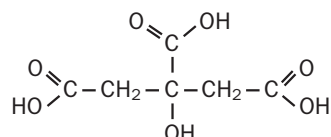
b) El 1,6-hexanodiol tiene los dos grupos $-\text{OH}$ en carbonos primarios, por lo que el ácido atípico se puede obtener por oxidación del alcohol con permanganato potásico (KMnO_4) o dicromato potásico ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

c) Por reducción con LiAlH_4 o con NaBH_4 , se obtendría primero una amida y después el alcohol primario.

14.37 El ácido cítrico o ácido 3-hidroxi-1,3,5-pentanotricarboxílico es un antioxidante natural presente en las frutas, sobre todo en los cítricos. Es muy empleado en la industria alimenticia como conservante, el E-330.

Hace unos años alguien lo introdujo erróneamente en una lista de aditivos cancerígenos, lo que llevó a la ruina de muchas empresas (se creyó que era un complot contra ciertas marcas). Hoy día se sigue huyendo del nombre maldito E-330 y en su lugar podemos leer ácido cítrico.

Lo cierto es que, lejos de ser perjudicial, es uno de los mejores aditivos que podemos utilizar, pues se le atribuyen propiedades antioxidantes que evitan el envejecimiento celular. Formula el compuesto y observa en el supermercado y en tu casa productos envasados (comprueba que muchos de ellos llevan este ácido).



14.38 Indica a partir de qué compuestos de los siguientes puedes obtener un ácido por oxidación.

- 1-pentanol.
- 2-butanol.
- 1,1-dicloro-1-propanol.
- Propanal.
- Propanona.

Podríamos obtener un ácido por oxidación a partir de los compuestos a) y c), ya que son alcoholes primarios. También a partir de d), pues es un aldehído, producto intermedio en la oxidación de alcoholes primarios a ácidos carboxílicos. El b), es un alcohol secundario, que daría una cetona (igual que el e) como producto de la oxidación.

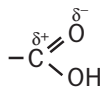
14.39 Escribe la fórmula del ácido 3-butenoico. Indica la hibridación de cada uno de los carbonos.

- Señala un enlace polarizado, indicando la carga parcial de cada átomo (δ^+ y δ^-).
- Razona el carácter ácido del compuesto.

Ácido 3-butenoico: ${}^4\text{CH}_2={}_3\text{CH}-{}_2\text{CH}_2-{}_1\text{COOH}$

Hibridaciones: ${}^4\text{C}$ (sp^2), ${}^3\text{C}$ (sp^2), ${}^2\text{C}$ (sp^3), ${}^1\text{C}$ (sp^2)

- El enlace polarizado es el $\text{C}=\text{O}$, pues el O es más electronegativo y aparece carga parcial positiva sobre el C, acentuada, además, por el efecto inductivo negativo ($-I$) del OH.



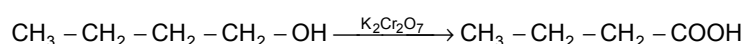
- El hecho de que el grupo $-\text{COOH}$ esté muy polarizado permite que se desprenda fácilmente de su H^+ y de este modo el anión resultante queda muy estable gracias al fenómeno de resonancia:



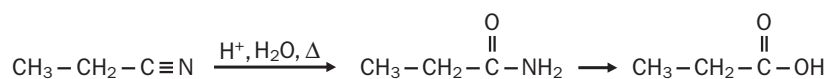
14.40 Indica, en cada caso, los productos de las siguientes reacciones químicas y señala el tipo de reacción que es.

- 1-butanol + dicromato de potasio.
- Propanonitrilo + medio ácido acuoso.
- 3-metilpentanoato de metilo + H_3O^+ .
- Ácido pentanodioico + LiAlH_4 .
- Ácido 3-hidroxipentanoico + 1-butanol.
- Ácido 2-pentenoico + sosa acuosa.
- Ácido acético + PCl_3 .
- Ácido propanoico + amoníaco.

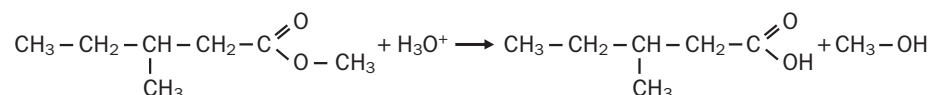
a) Reacción de oxidación de un alcohol primario a ácido carboxílico. Se obtiene ácido butanoico.



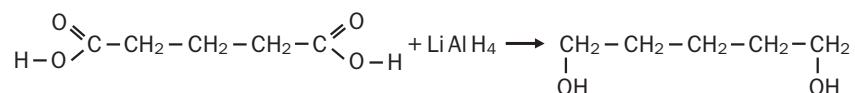
b) Reacción de hidrólisis de un nitrilo a ácido carboxílico. Se obtiene ácido propanoico.



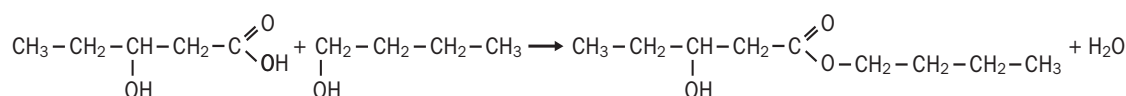
c) Hidrólisis de un éster a ácido carboxílico. Se obtiene ácido 3-metilpentanoico y metanol.



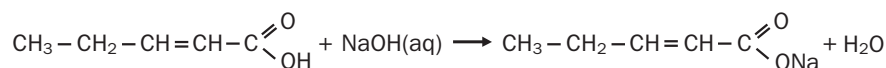
d) Reacción de reducción de un ácido carboxílico a un alcohol primario. Se obtiene 1,5-pentanodiol.



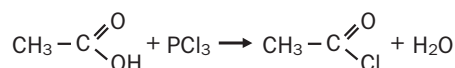
e) Reacción de esterificación (condensación). Se obtiene 3-hidroxipentanoato de butilo y agua.



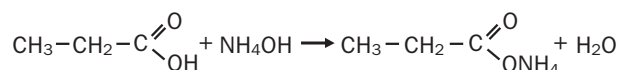
f) Hidrólisis en medio básico (saponificación). Se origina una de sal sódica, 2-pentenoato de sodio.



g) Hidrólisis para formar un haluro de acilo. Se produce la sustitución de un grupo $-\text{OH}$ por un Cl .



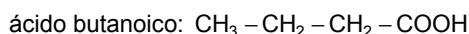
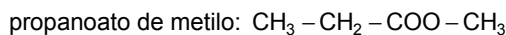
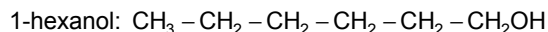
h) Neutralización y formación de sales. Se obtiene propanoato de amonio.



PROPIEDADES Y REACCIONES QUÍMICAS DE LOS ÉSTERES

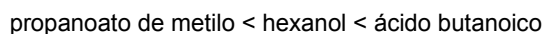
14.41 Formula los siguientes compuestos y ordénalos por orden creciente de puntos de ebullición, razonando la respuesta.

Hexanol, propanoato de metilo, ácido butanoico.



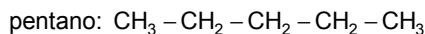
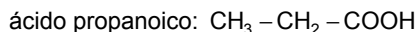
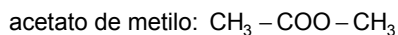
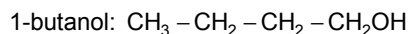
El punto de ebullición del éster (propanoato de metilo) es el más bajo de los tres, pues el alcohol (hexanol) forma puentes de hidrógeno debido a su grupo $-\text{OH}$. Por otra parte, el ácido butanoico (de semejante masa molecular) forma también puentes de hidrógeno, más fuertes que los del alcohol, por tener el $-\text{OH}$ del grupo carboxilo, más polarizado, lo que le permite formar dímeros.

Por tanto, el orden creciente de estos compuestos por su punto de ebullición sería:

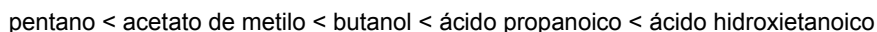


14.42 Formula los siguientes compuestos y ordénalos por orden creciente de solubilidad en agua, razonando tu respuesta.

Ácido hidroxietanoico, butanol, acetato de metilo, ácido propanoico, pentano.



El pentano es apolar y, por tanto, insoluble en agua. El acetato de metilo (éster) es poco soluble en agua, pues, aunque su molécula es polar en la zona del grupo carboxilo y puede formar enlaces entre el oxígeno de dicho grupo y el hidrógeno del agua, carece de hidrógenos ácidos. Son, en consecuencia, menos solubles en agua que los alcoholes y que los ácidos carboxílicos, aunque esa parcial capacidad de formar enlaces de hidrógeno con el agua los convierte en más hidrosolubles que los hidrocarburos. Los alcoholes son menos solubles en agua que los ácidos, pues estos están más polarizados que los primeros debido al grupo carboxilo. De entre los dos ácidos, será más soluble el hidroxietanoico, pues, además del grupo carboxilo, posee un grupo hidroxilo. Así, el orden pedido de solubilidad en agua será:



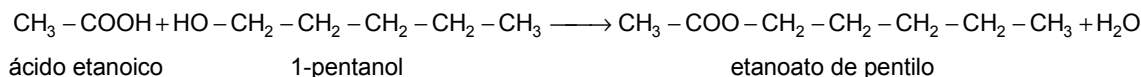
14.43 Se desea fabricar un ambientador con olor a plátano y se sabe que ese aroma es debido al éster etanoato de pentilo.

a) ¿Qué compuestos son necesarios para sintetizarlo?

b) Escribe todo el proceso. ¿Cómo se llama esta reacción?

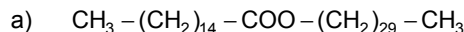
a) Los compuestos necesarios para sintetizar el etanoato de pentilo son el ácido etanoico y el 1-pentanol.

b) La reacción que tiene lugar es una esterificación (condensación): ácido + alcohol \rightarrow éster + agua.



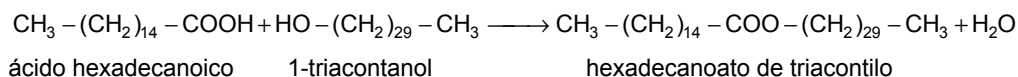
14.44 El hexadecanoato de triacontilo (o palmiato de miriscilo) es el componente principal de la cera de abejas.

- Formula el compuesto.
- ¿Por qué la cera de abejas no es soluble en agua?
- Indica cómo podrías obtenerlo por síntesis en un laboratorio (nombra reactivos y escribe la reacción).



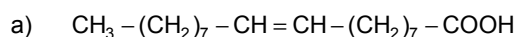
b) Las grandes cadenas carbonadas hacen que predomine su naturaleza apolar y, por tanto, hidrófoba sobre la pequeña zona polar del grupo éster.

c) Mediante una reacción de esterificación, a partir del ácido hexadecanoico y el 1-triacontanol:

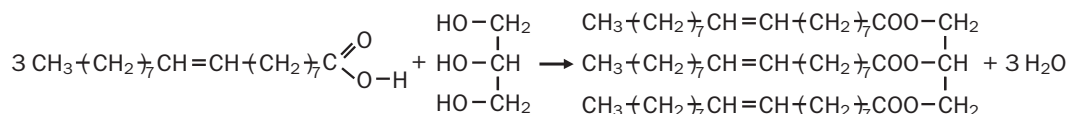


14.45 El ácido oleico es el ácido graso contenido, entre otros, en el aceite de oliva. Su fórmula es $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$. Su nomenclatura IUPAC es ácido 9-octadecenoico.

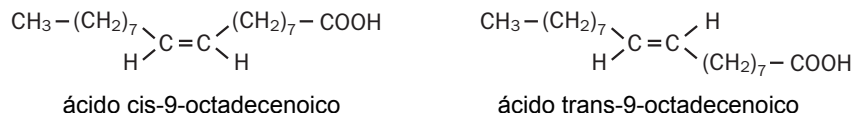
- Escribe su fórmula.
- Escribe la reacción de formación del aceite correspondiente al triglicérido esterificado con tres moléculas de este ácido.
- Si nos fijamos en su doble enlace, el ácido oleico es el ácido cis-9-octadecenoico. Dibuja su fórmula. ¿Qué tipo de isomería presenta? Dibuja y nombra su otro isómero.
- ¿Cómo podrías conseguir que este aceite fuese más parecido a una grasa sólida para poder untarlo?



b)



c) Presenta isomería geométrica (cis-trans). Su isómero será el trans-9-octadecenoico:



d) Mediante una reacción de adición de hidrógeno (hidrogenación) al doble enlace.

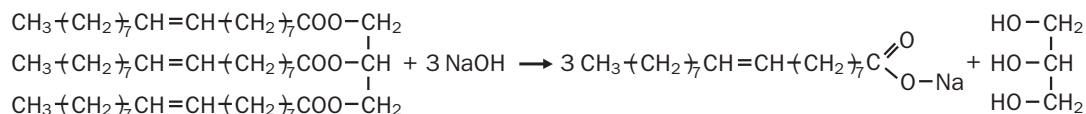


14.46 Al tirar el aceite de freír usado por el desagüe contaminamos miles de litros de agua por cada litro de aceite. Es preferible reutilizarlo, por ejemplo, para hacer jabón y, así, no contaminar.

- ¿Cómo llevarías a cabo la reacción? ¿Cómo se denomina?
- Escribe el proceso de formación de un jabón a partir del triglicérido del ejercicio anterior.
- Nombra el jabón obtenido.
- ¿Qué residuo útil se obtiene junto con el jabón?

a) Añadiendo sosa o potasa disuelta en agua llevamos a cabo una saponificación (reacción de hidrólisis en un medio básico).

b)



c) 9-octadecenoato de sodio.

d) Como residuo se obtiene glicerina, muy cotizada en cosmética.

IMPORTANCIA DE LA QUÍMICA ORGÁNICA EN LA ACTUALIDAD

14.47 Describe clara y brevemente la incidencia medioambiental producida por la emisión masiva a la atmósfera de los siguientes gases:

- a) **Dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno.**
 - b) **Derivados halogenados, incluidos los compuestos clorofluorocarbonados.**
- a) Cuando la humedad en el aire se combina con el dióxido de azufre y con los óxidos de nitrógeno emitidos por fábricas, centrales eléctricas y vehículos que queman carbón o productos derivados del petróleo, se forma la lluvia ácida. En interacción con el vapor de agua, estos gases forman ácido sulfúrico y ácidos nítricos, que, finalmente, caen a la Tierra acompañando a las precipitaciones.
- b) Los compuestos clorofluorocarbonados (CFC) son cada uno de los derivados de los hidrocarburos saturados obtenidos mediante la sustitución de átomos de hidrógeno por átomos de flúor y/o cloro principalmente. Estos atacan a la capa de ozono mediante una reacción fotoquímica: cuando la luz incide sobre la molécula de CFC, se libera un átomo de cloro con un electrón libre, denominado "radical cloro", muy reactivo y con gran afinidad por el ozono, que rompe la molécula de este último. La reacción es catalítica. Se estima que un solo átomo de cloro destruye hasta 30000 moléculas de ozono. El CFC permanece durante unos 2 años en las capas altas de la atmósfera, donde se encuentra el ozono.

14.48 Partiendo del ejercicio anterior, propón alternativas ecológicas que se pueden dar desde la Química orgánica para no utilizar los productos que generan este tipo de contaminación.

Dos posibles alternativas para evitar el uso de gases contaminantes son:

- Reducir el nivel máximo de azufre en diferentes combustibles, así como disminuir la emisión de óxidos de azufre y de nitrógeno (SO_x y NO_x , respectivamente) mediante la utilización de tecnologías que permitan el control de la misma. Impulsar el uso energías alternativas y renovables (gas natural energía eólica, energía eléctrica, etc.). Controlar las condiciones de combustión (temperatura, oxígeno, etc.).
- Minimizar el uso de productos con CFC. Elegir productos que posean compuestos con menor potencial de destrucción de ozono, tales como los hidroclorofluoro-carbonados (HCFC) o aquellos que no reaccionan con el ozono, como los hidrofluorocarbonados (HFC).

14.49 Explica por qué el aporte de CO_2 al quemar la biomasa se puede considerar un aporte cero al efecto invernadero y, por tanto, al cambio climático.

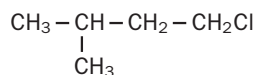
Se considera que el aporte de dióxido de carbono (CO_2) al efecto invernadero es nulo porque, cuando la biomasa se regenera, ese CO_2 se fija por el proceso de la fotosíntesis, creándose así un ciclo cerrado de CO_2 .

PROBLEMAS DE SÍNTESIS

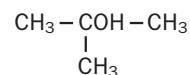
14.50 Escribe las fórmulas (semidesarrolladas) de los siguientes compuestos:

3-metil-1-clorobutano; 3-metil-1-pentino; metil-2-propanol; 2,4-pentanodiona

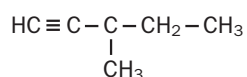
Utilizando alguno de los compuestos anteriores, escribe un ejemplo de reacción de sustitución, otro de eliminación y otro de adición.



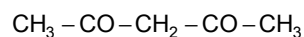
3-metil-1-clorobutano



metil-2-propanol

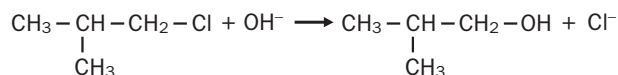


3-metil-1-pentino



2,4-pentanodiona

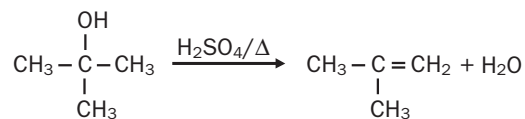
– Reacción de sustitución nucleófila de halogenuro de alquilo:



3-metil-1-clorobutano

3-metil-1-butanol

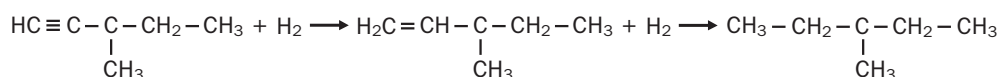
– Eliminación de una molécula de agua (deshidratación de un alcohol) en un medio sulfúrico y con calor:



metil-2-propanol

metilpropeno

– Reacción de adición de hidrógeno (H₂) al triple enlace (hidrogenación de un alquino) en dos pasos:



3-metil-1-pentino

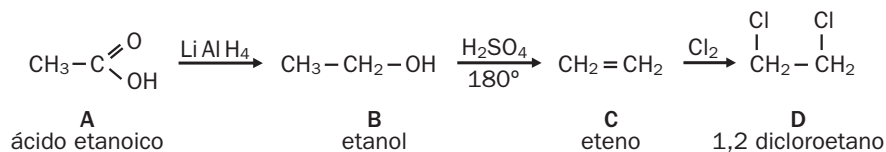
3-metil-1-penteno

3-metilpentano

14.51 Sea un compuesto A que por tratamiento con LiAlH_4 da otro compuesto B. Si tratamos B con ácido sulfúrico y calentamos por encima de 180° obtenemos C. Al tratar C con Cl_2 da el compuesto D, que resulta ser 1,2-dicloroetano.

- a) Nombra y formula los compuestos A, B y C.
- b) Indica el tipo de reacciones que han tenido lugar.
- c) ¿Qué pasaría al hacer reaccionar A y B?

a)



- b) A \rightarrow B: Reducción de ácido a alcohol primario.
 B \rightarrow C: Deshidratación de un alcohol en un medio sulfúrico y con calor (eliminación de agua).
 C \rightarrow D: Adición de halógenos a doble enlace.
- c) Como A es un ácido, y B, un alcohol, se produciría una reacción de esterificación y como producto se obtendría etanoato de etilo ($\text{CH}_3-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) y agua.

15 Polímeros y macromoléculas

- Indica si las afirmaciones siguientes son verdaderas o falsas (razona tu respuesta).
 - Todos los polímeros son macromoléculas, y viceversa.
 - Los monómeros de los polímeros de adición poseen enlaces múltiples en su estructura.
 - Es lo mismo decir "monómero" que "unidad recurrente".
 - Los polisacáridos son polímeros naturales.
 - En los polímeros de condensación se desprende siempre agua.

- Tenemos una molécula de masa molecular 5000 u. Analizando un trozo de su estructura observamos la siguiente cadena de monómeros:

$$-A-B-A-C-A-B-B-A-C-B-C-C-C-A-B-A-A-A-C-A-C-C-B-B-A-C-A-C-C-A-A-$$

¿Es un polímero o una macromolécula no polimérica? ¿Por qué?

- Responde a las siguientes cuestiones sobre las poliamidas.
 - ¿Qué grupo funcional contiene su estructura?
 - ¿Qué grupos funcionales deben unirse para formar esta unión polimérica?
 - ¿Qué tipo de polímero es?

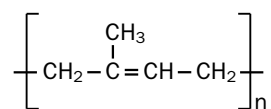
- De las siguientes sustancias: PVC (cloruro de polivinilo), silicona, teflón, almidón, nailon, proteínas, polietileno, ADN, plexiglás (metacrilato de metilo), ARN, celulosa, indica:
 - cuáles son polímeros y cuáles son macromoléculas.
 - cuáles son naturales y cuáles son sintéticos.
 - cuáles son polímeros de adición y cuáles de condensación.

- Indica y justifica si los polímeros son sustancias exclusivas de los compuestos de carbono, o si no tiene por qué ser así. Aporta algún dato que apoye tu teoría.

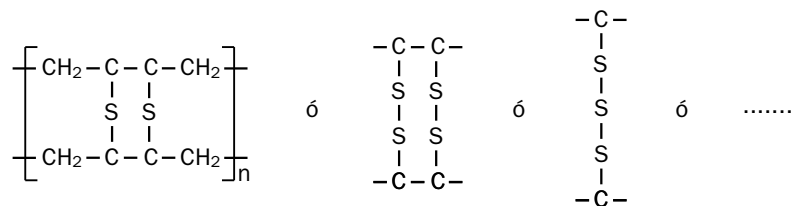
- La masa molecular de un homopolímero, ¿es siempre múltiplo entero de la masa molecular de su monómero?

7. Calcula la masa molecular de una cadena de nailon de 2000 monómeros formados por los compuestos, ácido adípico y 2-hexametilendiamina, suponiendo que es de cadena abierta y no cíclico.
8. En la doble hélice del ADN se observa que cada 34 Å de longitud contiene un arrollamiento de 10 nucleótidos por cadena. Tomando una masa promedio de los nucleótidos de 320 u, calcula la masa de una cadena de ADN de 1 mm de longitud (arrollada).
9. La celulosa es un homopolímero de condensación de la glucosa. En la combustión de una muestra de celulosa se recogieron 2 L de dióxido de carbono, medidos a una temperatura de 25 °C y una presión de 10 atm. Indica:
- cuántos gramos de celulosa contenía la muestra.
 - cuántos monómeros contiene la muestra.
- Dato. 1 u = 1,66 · 10⁻²⁷ kg.

10. El caucho natural es un polímero cuya estructura viene dada por:



En el proceso industrial de la vulcanización los enlaces dobles se abren uniendo dos partes de la molécula por puentes sulfuro, disulfuro o cadenas de átomos de azufre como muestra la estructura siguiente:



En un proceso industrial de vulcanización se partió de 340 kg de caucho natural, que se hizo reaccionar con azufre. Tras el proceso, el peso final del polímero resultó ser 352 kg. ¿Qué porcentaje de los dobles enlaces sufrió vulcanización? Supón que se produce tan solo el primer caso, adicionando un átomo de azufre por doble enlace.

Solucionario

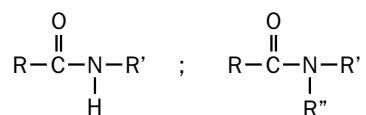
1. Las afirmaciones son:

- falsa. Si bien todos los polímeros son macromoléculas, estas no siempre son polímeros.
- Verdadera. Eso posibilita la polimerización.
- falsa. Sólo coinciden en el caso de homopolímeros.
- verdadera. Son polímeros de condensación formados por uno o varios monosacáridos.
- falsa. Se desprende siempre una pequeña molécula, pero no tiene por qué ser siempre agua (aunque en la mayoría de los casos es así).

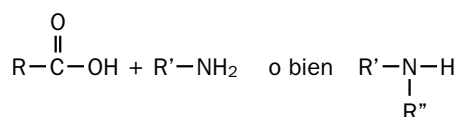
2. Es una macromolécula no polimérica, pues no existe una unidad recurrente que se repita con una periodicidad constante a lo largo de la cadena.

3. En relación a las poliamidas:

a) El grupo amida.



b) Un grupo ácido y un grupo amina.



c) Es un polímero de condensación, en cuya formación se pierde agua.

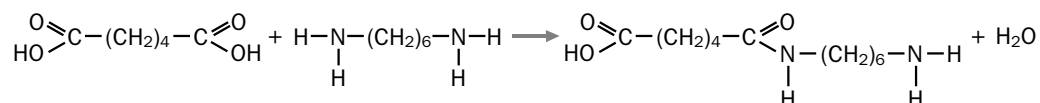
4. De la lista dada:

a) Son polímeros: PVC (cloruro de polivinilo), silicona, teflón, almidón, nylon, polietileno, plexiglás (metacrilato de metilo) y celulosa. b) Son naturales: almidón, proteínas, celulosa, ARN y ADN. c) Son polímeros de adición: PVC (cloruro de polivinilo), teflón, polietileno y plexiglass (metacrilato de metilo).

5. Aunque la mayoría de los polímeros tienen un esqueleto carbonado, no son exclusivos de este tipo de cadena. De hecho, uno de los polímeros más conocidos contiene en su estructura cadenas de átomos de silicio. Se trata de las siliconas.

6. No, solo en el caso de los polímeros de adición. Si es de condensación, en cada unión se pierde una molécula sencilla (por ejemplo, agua), por lo que el resultado final tendrá una masa molecular ligeramente inferior a la suma algebraica de los monómeros.

7. El nailon es un copolímero de condensación obtenido a partir de dos monómeros: la 2-hexametilendiamina y el ácido adíptico. La reacción entre ellos es:



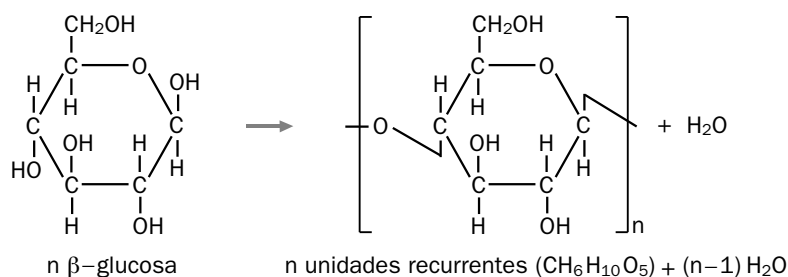
Al tratarse de un copolímero, de estos dos monómeros, 1000 monómeros serán de ácido ($M = 146 \text{ u}$) y otros 1000 de diamina ($M = 116 \text{ u}$). Sin embargo, al ser un polímero de condensación, se pierde una pequeña molécula en su formación, en este caso agua ($M_{\text{agua}} = 18 \text{ u}$). Si es de cadena abierta, cada n monómeros se pierden $(n - 1)$ moléculas de agua. Así:

$$M = 146 \cdot 1000 + 116 \cdot 1000 - (1999 \cdot 18) = 22 \, 6018 \text{ u}$$

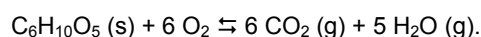
8. Como $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$, si consideramos que, al ser dos cadenas paralelas, cada 34 \AA de arrollamiento tiene 20 nucleótidos, una cadena de ADN de 1 mm de longitud tendrá una masa de:

$$1(\text{mm}) \cdot \frac{10^7 (\text{\AA})}{1(\text{mm})} \cdot \frac{20(\text{nucleótidos})}{34(\text{\AA})} \cdot \frac{320(\text{u})}{1(\text{nucleótido})} = 1,88 \cdot 10^8 \text{ u}$$

9. La celulosa es un homopolímero de condensación de la β -glucosa:



La reacción de combustión por unidad recurrente viene dada por:



- a) Los moles de CO_2 obtenidos se calculan a partir de la ecuación de los gases perfectos:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{10(\text{atm}) \cdot 2(\text{L})}{0,082(\text{atm L K}^{-1} \text{mol}^{-1})} = 0,82 \text{ mol CO}_2$$

$$0,82(\text{mol CO}_2) \cdot \frac{1(\text{mol unidades celulosa})}{6(\text{mol CO}_2)} \cdot \frac{162(\text{g})}{1(\text{mol unidades})} = 22,1 \text{ g celulosa}$$

- b) Las unidades recurrentes son:

$$22,1(\text{g}) \cdot \frac{1(\text{u})}{1,66 \cdot 10^{-24}(\text{g})} \cdot \frac{1(\text{unidad de celulosa})}{162(\text{u})} = 8,22 \cdot 10^{22} \text{ unidades recurrentes (monómeros) de celulosa}$$

10. La unidad recurrente del caucho (C_5H_8) tiene una masa molecular: $M_{\text{caucho}} = 68 \text{ g mol}^{-1}$. Calculamos los moles de unidades recurrentes presentes:

$$n = \frac{3,4 \cdot 10^5(\text{g})}{68(\text{g mol}^{-1})} = 5000 \text{ mol C}_5\text{H}_8$$

Por tanto, tiene 5000 mol de enlaces C=C. La proporción en la vulcanización, si fuese total, sería un átomo de azufre por doble enlace, por lo que en un proceso al 100% se habrían necesitado 5000 mol de átomos de azufre, es decir:

$$m_s (\text{vulcanización al 100\%}) = 5000 (\text{mol}) \cdot 32 (\text{g mol}^{-1}) = 1,6 \cdot 10^5 \text{ g} = 160 \text{ kg}$$

Como realmente el aumento de peso ha sido de 12 kg, calculamos el porcentaje de vulcanización:

$$\text{porcentaje de vulcanización} = \frac{12}{160} \cdot 100 = 7,5\%$$

Habitualmente, no se suele vulcanizar en mucha mayor proporción, pues de hacerlo el caucho perdería su elasticidad.

15 Polímeros y macromoléculas

EJERCICIOS PROPUESTOS

- 15.1** El algodón es un polímero exclusivamente formado por celulosa, que se utiliza en la confección de prendas. Indica qué tipo de polímero es basándote en tres clasificaciones.

Según su procedencia, es un polímero natural, pues se puede encontrar en la naturaleza.

Según su composición, es un homopolímero, pues está formado por un único tipo de monómero (glucosa).

Según su importancia industrial, es una fibra, pues se puede tejer en hilos.

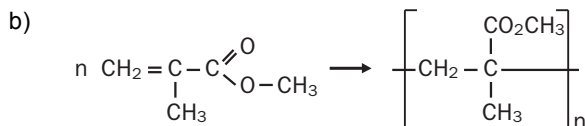
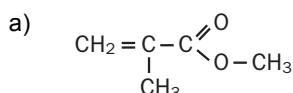
- 15.2** Mira a tu alrededor e indica al menos cinco objetos que creas que se han elaborado con materiales poliméricos. Intenta clasificarlos.

Sartén (teflón), asa de la sartén (baquelita), camiseta (algodón), neumático (caucho), tubería (PVC).

- 15.3** El plexiglás o polimetacrilato de metilo es un polímero del metilpropenoato de metilo (metacrilato de metilo). Se le llama vidrio orgánico por sus propiedades ópticas, su transparencia y su gran resistencia. Se utiliza para muebles, acuarios, lentes de contacto, equipos de óptica, etc.

a) Formula el monómero e identifica la unidad de repetición estructural.

b) Escribe su reacción de polimerización.

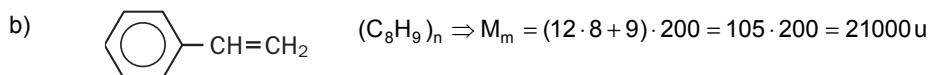


- 15.4** El poliespán es el corcho blanco de los embalajes.

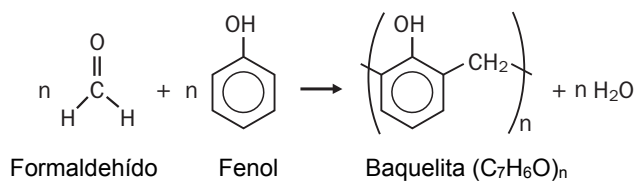
a) ¿Qué propiedad posee para que pueda utilizarse tanto en embalaje de helados como para elaborar vasos para transportar bebidas calientes?

b) Si una muestra de este material posee cadenas de polímero de un promedio de 200 unidades, ¿cuál es la masa molecular promedio del polímero?

a) Es un aislante térmico, tanto de frío como de calor.

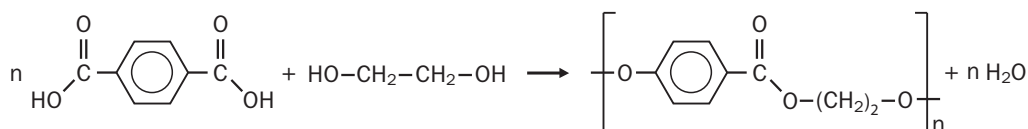


- 15.5** El asa dura y negra de las cazuelas y cazos de cocina se elabora con baquelita. Escribe su reacción de polimerización e indica su fórmula abreviada.



- 15.6 El dacrón o tergal es un tejido muy utilizado en confección porque no se arruga. En su obtención se combina el ácido tereftálico (ácido 1,4-bencenoico) con el etilenglicol (1,2-etanodiol). Indica el tipo de polímero de que se trata y escribe la reacción de polimerización.

Se trata de un polímero de condensación.



- 15.7 Una molécula de celulosa tiene una masa molecular media de 900 000 u. ¿Cuántas unidades de glucosa poseen, de media, las cadenas de esta celulosa?

Glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$): $M_m = 12 \cdot 6 + 1 \cdot 12 + 16 \cdot 6 = 180 \text{ u}$

Unidades de glucosa por cada molécula de celulosa: $900\,000 \text{ (u)} \cdot \frac{1 \text{ (unidad)}}{180 \text{ (u)}} = 5000 \text{ unidades}$

- 15.8 ¿Por qué crees que en polímeros siempre se habla de masa molecular promedio?

Porque el control sobre el crecimiento de las cadenas es aproximado y se calcula el peso molecular promedio. Se calcula el peso total de todas las moléculas poliméricas contenidas en una muestra y se divide por el número total de moléculas poliméricas en dicha muestra.

- 15.9 Los polímeros derivados de compuestos halogenados como el PVC o el teflón son difícilmente biodegradables y con su incineración se desprenden, además de CO_2 y dioxinas, haluros de hidrógeno y compuestos halogenados.

- ¿Qué efectos contaminantes producen estos grupos de compuestos al ser liberados a la atmósfera?
- ¿Qué alternativas ecológicas existen?
 - Los haluros de hidrógeno (HX) son causantes de la lluvia ácida, al entrar en contacto con el agua de lluvia en la atmósfera y transformarse en ácidos. Los compuestos halogenados, como los CFC son los causantes, entre otros, de la destrucción de la capa de ozono.
 - Se pueden utilizar otros polímeros, como el almidón, con el que se fabrican, por ejemplo, bolsas ecológicas, degradables por compostaje. Su residuo es glucosa.

- 15.10 A principios del siglo xx se abandonó la investigación sobre polímeros del ácido glicólico y de polialcoholes por ser productos inestables en el tiempo. Esta propiedad se busca ahora en los polímeros de nueva generación.

- ¿Por qué crees que los polialcoholes se degradan?
- ¿Qué proporción de españoles reciclan materiales plásticos? Investiga esta cuestión en: www.e-sm.net/q2bach71
 - Las cadenas de los polialcoholes se pueden solubilizar, pues son muy polares y pueden formar puentes de hidrógeno entre sus grupos $-\text{OH}$ y el agua. Al estar disueltos, son más fácilmente atacables por los agentes degradantes.
 - Solamente el 44% de los españoles reciclan materiales plásticos.

EJERCICIOS Y PROBLEMAS

POLÍMEROS Y SU CLASIFICACIÓN

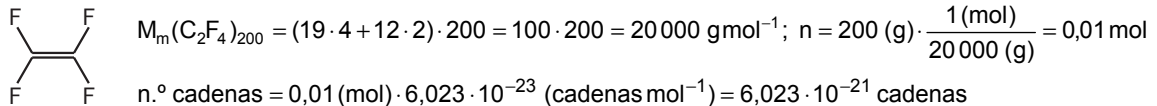
15.11 ¿Es lo mismo polímero que macromolécula? Pon un ejemplo.

No, ambas son moléculas de elevada masa molecular, pero en los polímeros existe una repetición estructural. Un ejemplo de polímero es el almidón, y un ejemplo de macromolécula son las proteínas.

15.12 Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas razonando tu respuesta:

- a) La unidad recurrente y el monómero no coinciden siempre en fórmula empírica.
 - b) La unidad recurrente tiene la misma estructura que el monómero en los polímeros de adición.
 - c) El bloque que se repite se llama unidad recurrente o unidad de repetición estructural.
- a) Cierto. Solo coinciden en los polímeros de adición.
 - b) Falso. Tienen igual fórmula empírica, pero no estructura. Por ejemplo, eteno ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$) y polietileno $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2-)_n$.
 - c) Cierto. Un polímero posee en su estructura un grupo de átomos que se repite un número elevado de veces y se denomina "unidad recurrente" o "unidad de repetición estructural".

15.13 En el proceso de elaboración de teflón (politetrafluoreteno) hemos conseguido controlar el crecimiento hasta tener cadenas con un promedio de 200 unidades. Se va a recubrir una sartén con este material. Si se necesitan 200 gramos de ese polímero, ¿cuántas cadenas poliméricas utilizaremos?



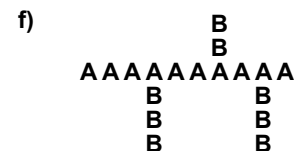
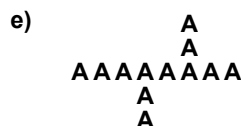
15.14 Las tuberías de desagüe se elaboran con PVC (policloroeteno). Calcula la proporción de cloro en el polímero.

$$\text{Cloroeteno } \text{CH}_2 - \text{CHCl} : M_m = 12 \cdot 2 + 1 \cdot 3 + 35,5 = 62,5 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\% \text{Cl} = \frac{35,5}{62,5} \cdot 100 = 56,8 \%$$

15.15 Dados dos monómeros A y B, clasifica los siguientes polímeros como homopolímeros y copolímeros. Si son copolímeros, indica el tipo.

- a) AAAABBBAAAAABBAABAABB
- b) ABABABABABABABABABABAB
- c) AAAAAAAAAAAAAAAAAABBBBBBB
- d) AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA



- a) Copolímero al azar.
- b) Copolímero alternante.
- c) Copolímero por bloques.
- d) Homopolímero lineal.
- e) Homopolímero ramificado.
- f) Copolímero de injerto.

- 15.16** Un vaso de plástico de poliestireno (polietilbenceno) se ha elaborado con una muestra de masa molecular media de 52 000 u. ¿Cuántas unidades monoméricas posee cada cadena? Escribe la fórmula empírica y la molecular de este polímero concreto.

Estireno o etilbenceno C_8H_8 : $M_m = 12 \cdot 8 + 1 \cdot 8 = 104 \text{ u}$

Unidades promedio por cadena: $52\,000 \text{ (u)} \cdot \frac{1 \text{ (unidad)}}{104 \text{ (u)}} = 500 \text{ unidades}$

Fórmula empírica: C_8H_8

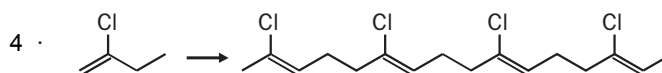
Fórmula molecular: $(C_8H_8)_{500} \Rightarrow C_{4000}H_{4000}$

POLÍMEROS DE ADICIÓN

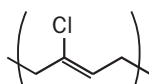
- 15.17** El cloropreno (2-clorobutadieno) se polimeriza para dar lugar a un compuesto elástico que se usa para elaborar los trajes de submarinismo, surf, etc.

- Escribe la reacción de polimerización con un fragmento de hasta cuatro unidades. Indica la unidad recurrente y la fórmula general del polímero.
- Indica el tipo de polímero según su reacción. Explica tu respuesta.
- ¿Podrías deducir alguna clasificación más basándote en sus propiedades?
- ¿Qué propiedad del polímero lo hace adecuado para estos usos?

- a) Reacción de polimerización:



Unidad recurrente:



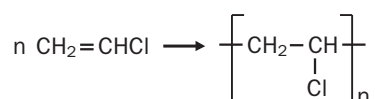
Fórmula general:



- Es un polímero de adición. En la polimerización no se pierde ninguna molécula pequeña, la unidad recurrente y el monómero tienen la misma estructura, y posee una insaturación que le permite la unión.
- Elastómero, homopolímero y sintético.
- Tiene gran elasticidad y es un buen aislante térmico, lo que lo hace idóneo para fabricar dichos trajes.

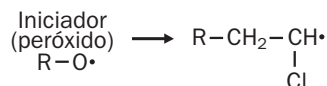
- 15.18** Indica la estructura del policloruro de vinilo (PVC), algún método de preparación y resalta sus propiedades y aplicaciones más significativas.

Se forma a partir del cloruro de vinilo (cloroeteno):

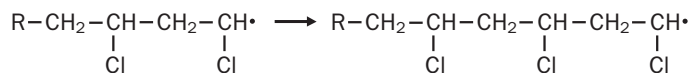


Al ser un polímero de adición, podemos iniciar la reacción con un peróxido y seguir un mecanismo radicalico:

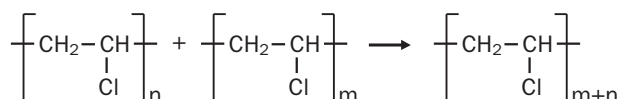
- Iniciación:



- Propagación:



- Terminación:



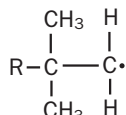
El PVC se emplea principalmente en la fabricación de cañerías, mangueras, discos, cuero artificial, envoltorios y materiales de construcción tales como ventanas, baldosas o muebles de cocina.

15.19 Se quiere preparar un poliisobutileno (polimetilpropeno) mediante polimerización radicalica.

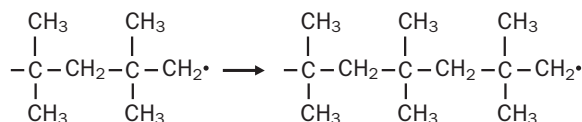
- ¿Es adecuado el mecanismo para este tipo de monómero?
- ¿Qué tipo de polímeros se obtiene con este tipo de mecanismos?
- ¿Qué iniciador elegirías para este mecanismo?
- Escribe la reacción de polimerización con las tres fases: iniciación, propagación (al menos hasta tres monómeros) y terminación.

- Sí es adecuado para obtener polímeros de adición, pues es un monómero con un doble enlace. Sus iniciadores pueden ser radicalicos, iónicos o compuestos de coordinación.
- Se obtienen polímeros de adición, dada la presencia de insaturaciones.
- El iniciador más adecuado sería un peróxido.

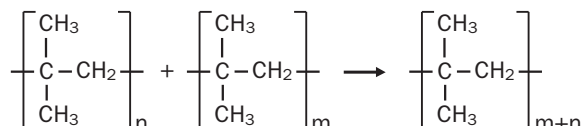
- d) • Iniciación:



- Propagación:



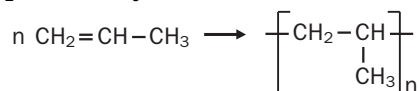
- Terminación:



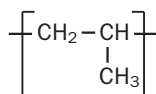
15.20 El polipropileno es un plástico utilizado para fibras en alfombras.

- Indica cuál es su monómero y escribe su reacción de polimerización.
- Identifica la unidad de repetición estructural. Escribe la fórmula general del polímero.

- a) Su monómero es el propeno: $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$



- b) La unidad de repetición estructural es:



- c) La fórmula general es: $(\text{C}_3\text{H}_6)_n$

15.21 Las ramificaciones en una cadena hacen que la ordenación de las cadenas baje y, por tanto, su cristalinidad; y con ella, los puntos de fusión, dureza y resistencia. Sabiendo que el polietileno tiene dos posibles tipos de polímeros, uno lineal (HDPE) y otro ramificado (LDPE), identifica de cuál se habla en cada caso:

	Cristalinidad	Rigidez	Dureza	Punto de fusión
.....	alta	sí	grande	altos
.....	baja	no	escasa	medios

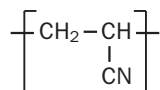
¿Qué condiciones de presión necesitan en la formación?

- HDPE necesita condiciones de baja presión (lineal).
- LDPE necesita condiciones de alta presión (ramificado).

15.22 El orlón o acrilón es una fibra textil artificial formada por monómeros de acrilonitrilo o propenonitrilo, utilizada para elaborar alfombras y tapicerías de sofás que se limpien fácilmente; son los tejidos acrílicos.

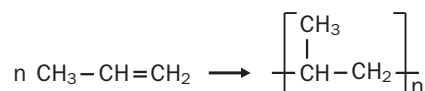
- ¿Qué peculiaridad posee la estructura de las cadenas para que se puedan formar fibras?
- ¿Cómo se puede controlar la longitud de las cadenas?
- Si se consigue controlar el crecimiento hasta la adición de 2000 monómeros, ¿qué masa molecular tiene este polímero concreto?

- Su estructura está constituida por largas cadenas lineales, lo que favorece la obtención de fibras.
- Añadiendo algún inhibidor que controle la propagación y la haga terminar en el momento adecuado.
- La unidad de repetición estructural (URE) es:



$$M_m(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}) = 3 \cdot 12 + 3 \cdot 1 + 1 \cdot 14 = 53 \text{ u} \quad M_m(\text{C}_3\text{H}_3\text{N})_{2000} = 53 \cdot 2000 = 106\,000 \text{ u}$$

15.23 El césped artificial de un campo de fútbol se ha fabricado 100% con fibras de polipropileno. Calcula la composición centesimal del césped.

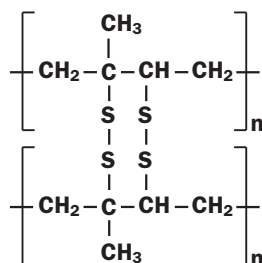


$$M_m(\text{C}_3\text{H}_6) = 3 \cdot 12 + 6 \cdot 1 = 42 \text{ u}$$

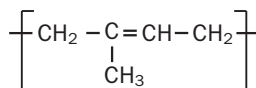
$$\%C = \frac{36}{42} \cdot 100 = 85,71\%$$

$$\%H = \frac{6}{42} \cdot 100 = 14,29\%$$

15.24 En el proceso anterior, dos monómeros de dos cadenas enfrentadas se unen por puentes disulfuro:

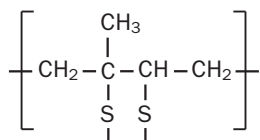


- ¿Qué característica estructural tienen las cadenas de poliisopreno para que puedan adicionar el azufre?
 - Tan solo se añade alrededor de un 5% de azufre para no perder las características elásticas del polímero. Imagina que nos hubiésemos excedido y todos los dobles enlaces hubiesen adicionado azufre: indica la unidad de repetición estructural y la fórmula empírica del polímero.
- a) Tras su polimerización posee todavía una insaturación en su estructura.



b) Unidad de repetición estructural (URE):

Fórmula general (al 100% de S):



$$(\text{C}_5\text{H}_8\text{S}_2)_n$$

15.25 El caucho natural es un polímero del isopreno (metilbutadieno). Ya lo utilizaban los mayas y los aztecas para elaborar objetos de goma como pelotas, pero es viscoso y pegajoso, y con el tiempo se vuelve quebradizo.

Para poder utilizarlo como neumático se recurre al proceso del vulcanizado, que lo hace más resistente al calor. ¿En qué consiste?

Calentando el caucho con azufre (del 3% al 8%) se generan entrecruzamientos por puentes disulfuro entre las cadenas, lo que evita su deslizamiento y mejora las propiedades. Esto permite utilizar el caucho en múltiples artículos, pues los enlaces cruzados del caucho vulcanizado actúan como una especie de memoria que ayuda a las cadenas a recuperar su forma original tras un estiramiento.

15.26 Un determinado polímero de adición tiene por composición centesimal:

38,43% de C, 56,77% de Cl y 4,80% de H.

a) Calcula la fórmula empírica del polímero.

b) Identifícalo.

c) Pon algún ejemplo de sus aplicaciones.

a) En primer lugar, se calcula la relación molar de los elementos dividiendo, las cantidades dadas de cada uno, por sus masas atómicas respectivas:

$$\text{Moles de C: } \frac{38,43}{12,01} = 3,20$$

$$\text{Moles de Cl: } \frac{56,77}{35,45} = 1,60$$

$$\text{Moles de H: } \frac{4,80}{1,01} = 4,75$$

La fórmula empírica es la relación mínima en moles de cada elemento, que intervienen en el compuesto, por lo que dividimos las cantidades molares obtenidas por el menor valor de las mismas:

$$\text{Moles de C: } \frac{3,20}{1,60} = 2$$

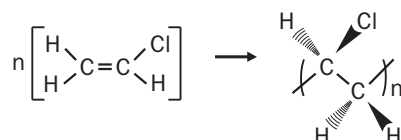
$$\text{Moles de Cl: } \frac{1,60}{1,60} = 1$$

$$\text{Moles de H: } \frac{4,75}{1,60} = 2,97 \approx 3$$

Por tanto, la fórmula empírica es:



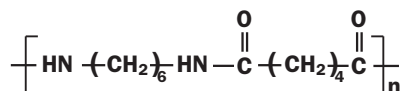
b) Es el cloroeteno o cloruro de vinilo ($\text{CH}_2 = \text{CHCl}$). El polímero es el policloruro de vinilo o PVC.



c) Se utiliza en la fabricación de puertas y ventanas, para impermeables, envases, tuberías, cubos, recubrimientos eléctricos, cuero sintético, botes neumáticos, etc.

POLÍMEROS DE CONDENSACIÓN

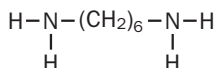
15.27 Dado el siguiente polímero:



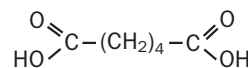
Indica si es un homopolímero o copolímero y de qué tipo.

- a) Identifica y nombra los monómeros.
 b) Indica si es un polímero de adición o de condensación, razonando la respuesta.

- a) Se trata de un copolímero alternante.
 b) Los monómeros son:

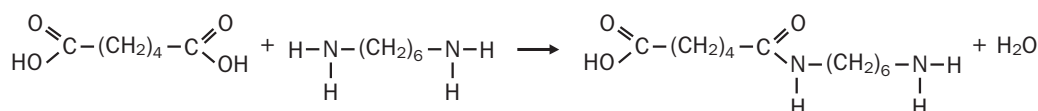


Monómero 1: Hexametilendiamina

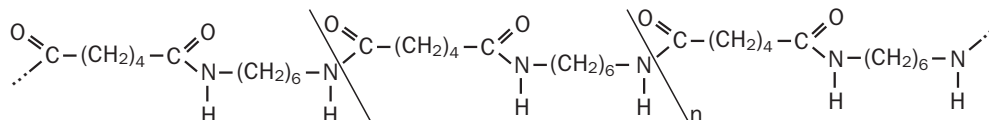


Monómero 2: ácido hexanodioico

- c) Es un polímero de condensación, pues en la polimerización el grupo ---COOH del ácido hexanodioico reacciona con el ---NH_2 de la hexametilendiamina, desprendiéndose una molécula de agua.



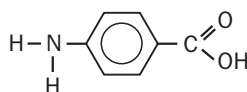
Finalmente, por adición sucesiva de ambos monómeros, se forma el polímero:



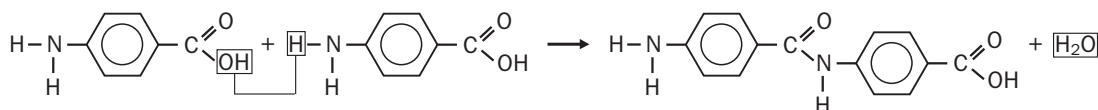
15.28 La polimerización del ácido p-aminobenzoico, esencial para algunas bacterias, produce un polímero.

- a) Formula el monómero y escribe la reacción de dimerización.
 b) Indica el tipo de reacción producida y escribe la fórmula general del polímero.
 c) Escribe la fórmula empírica del monómero y de la unidad de repetición estructural. ¿Coinciden? ¿Por qué?
 d) Indica a qué tipo de polímeros pertenece y a qué clase dentro de estos.

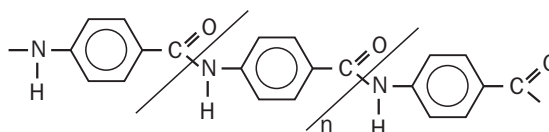
- a) Monómero:



Reacción de dimerización:



Finalmente, por adición sucesiva de ambos monómeros, se forma el polímero:

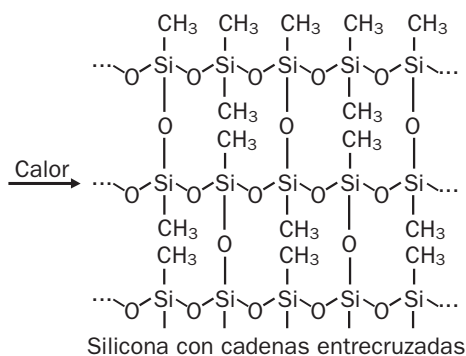
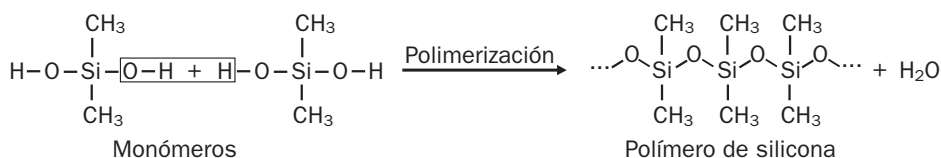


- b) Se trata de una reacción de condensación. La fórmula general del polímero es $(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO})_n$.
 c) La fórmula empírica del monómero $(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2)$ y la de la unidad de repetición estructural $(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO})$ no coinciden, pues en la condensación se pierde parte del monómero y se desprende una molécula de agua.
 d) Se trata de un polímero de condensación de la clase de las poliamidas.

15.29 Las siliconas se utilizan en el sellado de las ventanas, tuberías, etc.

- ¿Qué propiedad les da esa utilidad?
- ¿Por qué las siliconas son polímeros inorgánicos?
- ¿Son polímeros de adición o de condensación?
- Escribe su monómero genérico y la reacción de polimerización.
- Indica otra propiedad y uso de las siliconas.

- Son compuestos hidrófobos: repelen a las moléculas de agua y se usan como aislantes contra la humedad.
- Porque son polímeros obtenidos a partir de átomos de silicio en lugar de carbono.
- y d) Son de condensación y forman polímeros de cadenas lineales o entrecruzadas, desprendiéndose agua.



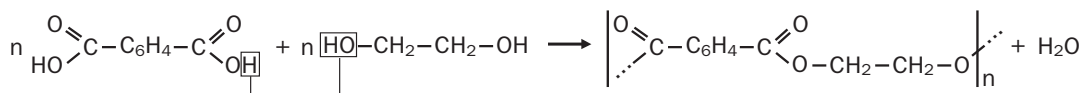
- Son elastómeros (la cadena principal es muy flexible), estables al calor y resistentes al ataque químico. Se utilizan como lubricantes, sellado de juntas, rellenos de implantes, etc.

15.30 El polietilentereftalato (PET) es un polímero de condensación formado a partir del ácido tereftálico ($\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$) y el etilenglicol ($\text{HOCH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$).

- Escribe las reacciones que justifican la formación de PET a partir de los componentes mencionados.
- Explica si interesa añadir, en el proceso de fabricación, aditivos que aumenten o disminuyan la facilidad de degradación inducida por la luz solar de los plásticos necesarios para las siguientes aplicaciones:

Ventanas de PVC, bolsas de basura, envases de refrescos, cajas para aparatos de televisión.

- La reacción de formación del PET es la siguiente:

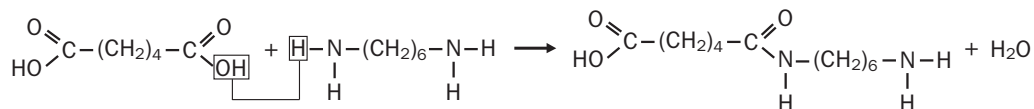


- En caso de plásticos desechables, si interesa, para con ello favorecer su degradación por fotoactivación (bolsas de basura, envases de refrescos o cajas para aparatos de televisión). En el caso de las ventanas de PVC no interesa, pues es preciso que perduren en el tiempo.

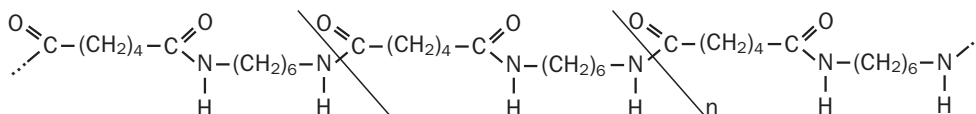
15.31 El nailon 6/6 es un polímero que se obtiene a partir de la hexametildiamina [$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$] y el ácido adípico [$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$].

- a) Explica la reacción de polimerización.
 b) Escribe la fórmula de dos fragmentos de molécula de nailon 6/6 e indica entre qué posiciones de la misma pueden establecerse enlaces de hidrógeno.

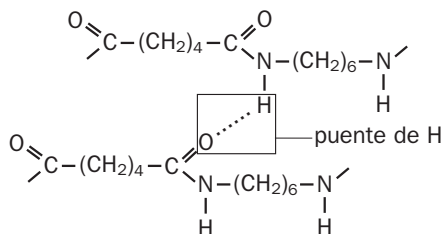
a) El grupo $-\text{COOH}$ del ácido adípico se une al grupo $-\text{NH}_2$ de la hexametildiamina y se desprende una molécula de agua:



Finalmente, por adición sucesiva de ambos monómeros, se forma el polímero:



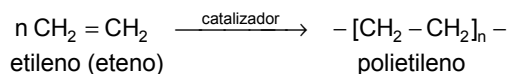
b) Se pueden establecer enlaces de hidrógeno entre el $-\text{CO}-$ de una molécula y el $-\text{NH}$ de la otra.



15.32 a) ¿Qué entiendes por polímero? ¿Y por monómero?

- b) ¿Qué condición debe cumplir un monómero para dar un polímero por adición? Pon un ejemplo al menos de este tipo de polímeros incluyendo su reacción de obtención.
 c) ¿En qué consiste una reacción de condensación? ¿Cómo pueden ser usadas para obtener polímeros? Pon al menos un ejemplo de este tipo de polímeros incluyendo su reacción de obtención.

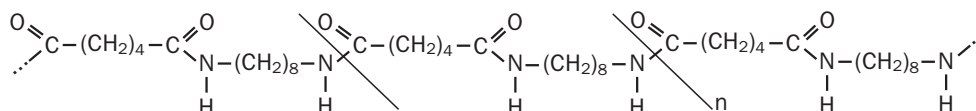
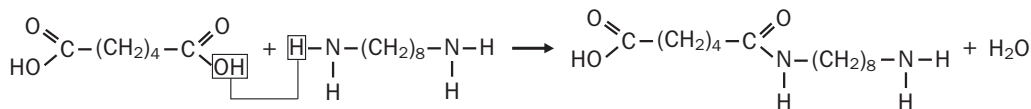
a) Un polímero es una molécula de gran masa molecular que resulta de las uniones sucesivas de una o varias moléculas pequeñas, denominadas "monómeros".
 b) Los monómeros deben poseer una insaturación, generalmente un doble enlace, que permita la unión. Por ejemplo, la polimerización del eteno para dar polietileno:



c) Consiste en la unión de varios monómeros con eliminación de una molécula pequeña (agua, etanol, cloruro de hidrógeno, etc.). A diferencia de la polimerización por adición, no es una reacción en cadena sino por pasos.

El monómero debe tener dos puntos reactivos en la molécula (bifuncional) para que la reacción se extienda. Puede ser a partir de dos monómeros bifuncionales, cada uno con un tipo de función a polimerizar (un diol con un diácido) o a partir de un monómero con las funciones necesarias para la reacción (diol, hidroxiaácido, etc.).

Un ejemplo son las poliamidas, donde los monómeros son una diamida y un diácido. Es el caso del nailon 8/6.



MACROMOLÉCULAS DE ORIGEN BIOLÓGICO

15.33 Completa el siguiente cuadro:

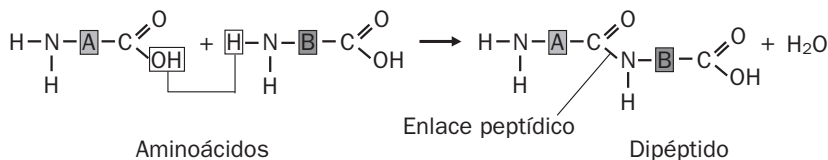
Macromolécula	Monómero	Ejemplo	Función
Polisacáridos			
Proteínas			
Ácidos nucleicos			

Macromolécula	Monómero	Ejemplo	Función
Polisacáridos	Monosacárido	Almidón	Reserva de energía
Proteínas	Aminoácido	Hemoglobina	Transporte de O ₂
Ácidos nucleicos	Nucleótidos	ADN y ARN	Almacenan y transcriben la información genética

15.34 Indica si es verdadero o falso y razona tu respuesta.

- Las proteínas no son estrictamente polímeros.
- Las proteínas son las encargadas de almacenar la información genética.
- El enlace peptídico es un enlace tipo amida.
- Las proteínas se forman por reacciones de adición.

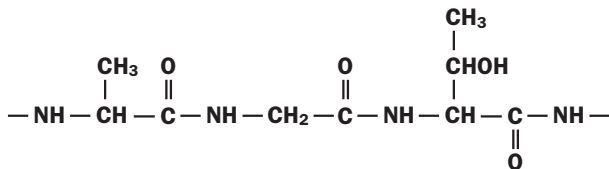
- Verdadero. Son de naturaleza polimérica en su tipo de unión, pero no existe repetición de la unidad estructural.
- Falso. Los encargados de almacenar la información genética son los ácidos nucleicos.
- Verdadero, pues en dicho enlace se forma el grupo amida (–CONH–).



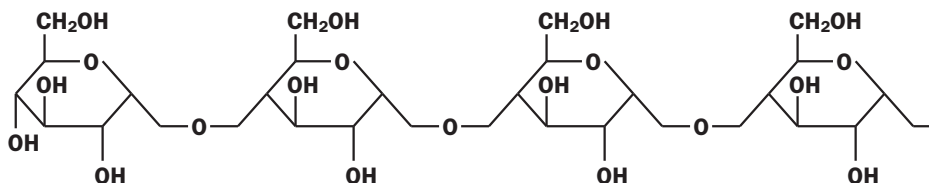
- Falso, pues la unión de los aminoácidos se lleva a cabo con la eliminación de una molécula de agua [véase el apartado c)].

15.35 Identifica la unión y el tipo de macromolécula:

a)



b)



- Es una unión peptídica, pues se da entre dos α-aminoácidos y origina un enlace tipo amida (–CONH–). La macromolécula formada es una proteína.
- Se observa un enlace glicosídico formado por la unión de los grupos –OH de dos monosacáridos. El enlace resultante es tipo éter (–O–). La macromolécula formada es un polisacárido.

15.36 Indica si el polímero del ejercicio 27 es una proteína, razonando la respuesta.

No es una proteína, pues no tiene un grupo amino, $-NH-$, en el carbono contiguo al $-CO-$, o sea, en posición α . Las proteínas se forman por α -aminoácidos.

15.37 Completa la tabla.

	Macromolécula	Tipo de reacción	Monómero	Función
Glucógeno				
ADN				
Almidón				
Celulosa				
Hemoglobina				
ARN				
Seda				
Lana				

	Macromolécula	Tipo de reacción	Monómero	Función
Glucógeno	Polisacárido	Condensación	Glucosa	Reserva de energía
ADN	Ácido nucleico	Condensación	Nucleótidos variados	Almacén y transporte de la información genética
Almidón	Polisacárido	Condensación	Glucosa	Reserva de energía
Celulosa	Polisacárido	Condensación	Glucosa	Estructural
Hemoglobina	Proteína	Condensación	Aminoácidos variados	Transporte de O_2
ARN	Ácido nucleico	Condensación	Nucleótidos variados	Almacén y transporte de la información genética
Seda	Proteína	Condensación	Aminoácidos variados	Estructural (fibras)
Lana	Proteína	Condensación	Aminoácidos variados	Estructural (fibras)

NUEVOS MATERIALES POLIMÉRICOS

15.38 El Kevlar es una fibra de tipo poliamida denominada aramida, cuya peculiaridad es conseguir resistencias mayores que la del acero (hasta veinte veces). Se utiliza en chalecos antibalas. Estructuralmente las fibras se disponen casi rectas unas al lado de otras.

¿Qué peculiaridad estructural le confiere esta disposición que le proporciona gran dureza? Ayúdate con los contenidos complementarios o investigando en: www.e-sm.net/q2bach72

¿A quién se debe el descubrimiento que ha salvado tantas vidas en los cuerpos de seguridad?

La disposición de las cadenas es paralela, por lo que posee gran cristalinidad, propiedad que le confiere alta dureza, rigidez y punto de fusión, además de una gran ligereza. Lo descubrió la científica Stephanie Kwolek.

15.39 El Nomex es otra fibra de tipo aramida cuyas propiedades son su alta resistencia al fuego y explosiones. Actualmente se combinan ambos polímeros (Kevlar y Nomex) para fabricar trajes de bomberos, trajes protectores para pilotos de carreras, chalecos antibalas, materiales de aviones y cohetes espaciales, etc.

¿Cómo se denominan estos materiales que combinan varios polímeros para variar sus propiedades?

Se denominan composites o "materiales compuestos".

15.40 ¿Conoces algún material conductor de la electricidad que no sea metálico? ¿Cómo se elabora?

Sí, los polímeros conductores. Se elaboran introduciendo en su estructura pequeñas cantidades de átomos que alteran la disposición original de las bandas energéticas de conducción. El proceso se denomina “dopaje”.

15.41 Las bolsas de plástico tardan mucho tiempo en ser degradadas al aire libre, originando un ambiente desagradable y sucio en zonas verdes, ríos, etc.

Para acelerar su degradación cuando se abandonan en la naturaleza se han creado polímeros fotodegradables. ¿En qué consisten?

Se elaboran incorporando segmentos sensibles a la luz del sol, cuya exposición provocará su degradación.

15.42 Tras separar y reciclar todos los plásticos que se puede, la vía actual de eliminación del resto es la incineración de residuos. Esta vía puede ser aceptable para polímeros como el polietileno, polipropileno o poliestireno, pero no lo es para el PVC o el teflón.

¿Por qué hay que evitar por todos los medios su combustión? ¿Qué efectos produce su combustión en la atmósfera y en el ser humano? Propón alguna alternativa.

No se deben incinerar porque en su estructura contienen átomos de halógenos (F, Cl) que se desprenden en forma de haluros de hidrógeno (HX) y que, con el agua de la atmósfera, dan lugar a la lluvia ácida. Además son el origen de los CFC, que degradan la capa de ozono, y emiten dioxinas perjudiciales para la salud.

La mejor alternativa consiste en reciclar sin incineración y utilizar polímeros biodegradables (por ejemplo, a partir del almidón), que se degradan por compostaje.

15.43 Completa la siguiente tabla escribiendo “sí” o “no”. Se trata de indicar los posibles efectos sobre la atmósfera y la salud al ser incinerados los siguientes polímeros:

	Efecto invernadero (CO ₂ ↑)	Lluvia ácida (HX↑)	Agujero capa de ozono	Dioxinas perjudiciales para la salud
Polietileno				
PVC				

	Efecto invernadero (CO ₂ ↑)	Lluvia ácida (HX↑)	Agujero capa de ozono	Dioxinas perjudiciales para la salud
Polietileno	SÍ	NO	NO	SÍ
PVC	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ

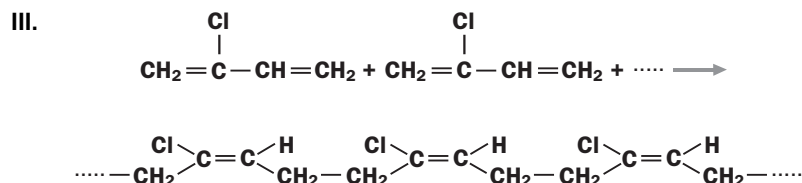
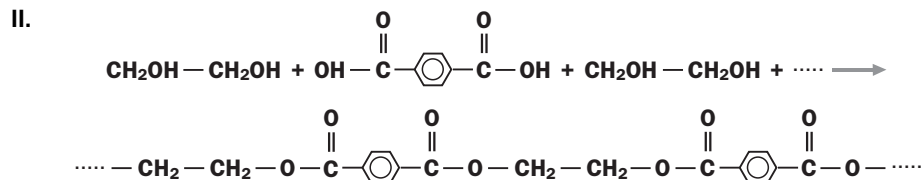
15.44 En los últimos años ha habido intentos de eliminar las bolsas de plástico de los supermercados, pero la medida no ha sido aceptada en la mayoría de los establecimientos, que siguen regalándolas en cantidades millonarias.

La alternativa actual son bolsas de almidón de patata. ¿Por qué son ecológicas?

Las bolsas ecológicas elaboradas con almidón de patata son de origen natural, semejantes a las fabricadas con polietileno, pero completamente biodegradables en pocos días en condiciones de compostaje. Así, no solo se degradan, sino que también producen riqueza en su eliminación. Además, si se recogen de forma selectiva, son reciclables y reutilizables debido a sus propiedades termoplásticas.

PROBLEMAS DE SÍNTESIS

15.45 Las siguientes reacciones son las de obtención de los polímeros Dacrón (poliéster, neopreno y polietileno).



- Identifica cada uno de ellos.
- Justifica si son polímeros de adición o de condensación.
- Nombra cada uno de los grupos funcionales que aparecen en sus moléculas.
- ¿Dependen sus propiedades de la longitud de la cadena? ¿Y del entrecruzamiento?

- (I) Polietileno. (II) Poliéster. (III) Neopreno.
- (I) y (III) son polímeros de adición, pues los monómeros se unen por el doble enlace y no se pierde parte de la molécula. (II) es un polímero de condensación, pues parte de monómeros bifuncionales y en la polimerización desprende una pequeña molécula, en este caso, agua.
- En (I) aparecen los dobles enlaces de las moléculas de eteno. En (II) aparecen los grupos hidroxilo (–OH) de las moléculas de 1,2-etanodiol, los grupos carboxilo (–COOH) de las moléculas de ácido 1,4-bencenodioico y los grupos éster (–COO–) del poliéster formado. En (III) aparecen los dobles enlaces y el cloro de las moléculas de 2-cloro-1,3-butadieno.
- Sí, sus propiedades dependen de la longitud de la cadena, pues esta influye en la cristalinidad. A mayor longitud, más difícil es obtener estructuras ordenadas y se forman polímeros amorfos; lo mismo ocurre al aumentar la ramificación o el entrecruzamiento. La cristalinidad influye directamente en sus propiedades; a mayor cristalinidad, mayor dureza, rigidez y puntos de fusión. Cuanto mayor es la longitud y el entrecruzamiento, mayor flexibilidad.