# QUÍMICA

## SOLUCIONARIO

# 2

McGraw Hill

**MADRID - BARCELONA - BUENOS AIRES - CARACAS**
**GUATEMALA - LISBOA - MÉXICO - NUEVA YORK - PANAMÁ**
**SAN JUAN - SANTAFÉ DE BOGOTÁ - SANTIAGO - SÃO PAULO**
AUCKLAND - HAMBURGO - LONDRES - MILÁN - MONTREAL
NUEVA DELHI - PARÍS - SAN FRANCISCO - SYDNEY - SINGAPUR
ST. LOUIS - TOKIO - TORONTO

**QUÍMICA · 2.º Bachillerato · Solucionario**

No está permitida la reproducción total o parcial de este libro, ni su tratamiento informático, ni la transmisión de ninguna forma o por cualquier medio, ya sea electrónico, mecánico, por fotocopia, por registro u otros métodos, sin el permiso previo y por escrito de los titulares del *Copyright*. Diríjase a CEDRO (Centro Español de Derechos Reprográficos, www.cedro.org) si necesita fotocopiar o escanear algún fragmento de esta obra.

Derechos reservados ©2009, respecto a la segunda edición en español, por:

McGraw-Hill/Interamericana de España, S.A.U.
Edificio Valrealty, 1.ª planta
Basauri, 17
28023 Aravaca (Madrid)

ISBN: 978-84-481-6964-0
Depósito legal: XXX

**Autores:** Antonio Pozas Magariños, Rafael Martín Sánchez, Ángel Rodríguez Cardona y Antonio Ruiz Sáenz de Miera
**Revisor técnico:** Antonio José Vasco Merino
**Equipo editorial:** Mª Isabel Bermejo Bermejo, Ana Fernández Saiz y Ediciones Gráficas Arial. S.L.
**Diseño de cubierta:** Mc-Graw Hill Interamericana
**Diseño interior:** Mc-Graw Hill Interamericana
**Fotografías:** Pilar Bermejo Arce
**Ilustraciones:** Pilar Bermejo Arce
**Composición:** Estudio S.C.
**Impreso en:**

IMPRESO EN ESPAÑA- PRINTED IN SPAIN

**Unidad 1. Estructura de la materia** ..... 5
Actividades ..... 5
Cuestiones y problemas ..... 7
Partículas elementales. Cuestiones ..... 11

**Unidad 2. El enlace químico** ..... 12
Actividades ..... 12
Cuestiones y problemas ..... 16
Nanotecnología. Cuestiones ..... 23

**Unidad 3. Termodinámica** ..... 24
Actividades ..... 24
Cuestiones y problemas ..... 31
Radiación solar y efecto invernadero. Cuestiones ..... 44

**Unidad 4. Cinética química** ..... 45
Actividades ..... 45
Cuestiones y problemas ..... 46
Obtención del polietileno. Cuestiones ..... 54

**Unidad 5. Equilibrio químico** ..... 56
Actividades ..... 56
Cuestiones y problemas ..... 59
Importancia de la ley de Chatelier en la vida de los alpinistas. Cuestiones ..... 73

**Unidad 6. Reacciones de transferencia de protones. Ácidos y bases** ..... 74
Actividades ..... 74
Cuestiones y problemas ..... 77
La contaminación atmosférica y la lluvia ácida. Cuestiones ..... 81

**Unidad 7. Reacciones de transferencia de protones. Oxidación-reducción** ..... 83
Actividades ..... 83
Cuestiones y problemas ..... 85
¿Cómo quiere las pilas: normales o alcalinas? Cuestiones ..... 93

**Unidad 8. Química descriptiva inorgánica** ..... 94
Actividades ..... 94
Cuestiones y problemas ..... 95
La industria química y el medio ambiente. Cuestiones ..... 100

**Unidad 9. Química del carbono** ..... 101
Actividades ..... 101
Cuestiones y problemas ..... 113
Química industrial y química de laboratorio. Cuestiones ..... 125

**Unidad 10. Polímeros y macromoléculas** ..... 126
Actividades ..... 126
Cuestiones y problemas ..... 127
Plásticos y medio ambiente. Cuestiones ..... 134

**Actividades propuestas del bloque I.** ..... 135

**Actividades propuestas del bloque II.** ..... 137

**Actividades propuestas del bloque III.** ..... 139

**Actividades propuestas del bloque IV.** ..... 141

## Actividades

**1. La longitud de onda de un fotón de luz roja es $6{,}5 \cdot 10^{-7}$ m. Calcula su frecuencia y número de ondas. ¿Qué energía tendrían 3 moles de fotones de luz roja?** (PAU)

Dato: $\lambda = 6{,}5 \cdot 10^{-7}$ m

$\upsilon = c/\lambda = 3 \cdot 10^{8}\ \text{m s}^{-1}/6{,}5 \cdot 10^{-7}\ \text{m} = 4{,}6 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$

$k = 1/\lambda = 1/6{,}5 \cdot 10^{-7}\ \text{m} = 1{,}5 \cdot 10^{6}\ \text{m}^{-1}$

$E = h\,\upsilon = 6{,}62 \cdot 10^{-34}\ \text{J s} \cdot 4{,}6 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1} = 3{,}1 \cdot 10^{-19}\ \text{J}$

$E_{\text{tres moles de fotones}} = 3{,}1 \cdot 10^{-19}\ \text{J} \cdot 3\ \text{mol} \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1} = 5{,}6 \cdot 10^{5}\ \text{J}$

**2. Un elemento emite una energía de 20 eV tras ser calentado. ¿Cuál es la frecuencia, la longitud de onda y la zona del espectro a las que corresponde dicha radiación?**

Dato: $E = 20$ eV.

Sabemos que: 1 C · 1 V = 1 J. Si la carga es la de un electrón, tendremos:

$1\ \text{eV} = 1{,}602 \cdot 10^{-19}\ \text{C V} = 1{,}602 \cdot 10^{-19}\ \text{J}$

Así, $20\ \text{eV} \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-19}\ \text{J eV}^{-1} = 3{,}2 \cdot 10^{-18}\ \text{J}$

$E_{\text{fotón}} = 3{,}2 \cdot 10^{-18}\ \text{J} = h\upsilon = 6{,}62 \cdot 10^{-34}\ \text{J s} \cdot \upsilon;$
$\upsilon = 4{,}8 \cdot 10^{15}\ \text{s}^{-1}$

$\lambda = c/\upsilon;\ \lambda = 3 \cdot 10^{8}\ \text{m s}^{-1}/4{,}8 \cdot 10^{15}\ \text{s}^{-1} = 6{,}3 \cdot 10^{-8}\ \text{m}$

La zona del espectro es la de ultravioleta.

**3. Cuando se ilumina la superficie de un cierto metal con una luz de 1 500 Å de longitud de onda, emite electrones con una energía cinética de 3 eV. ¿Cuál es el valor de la frecuencia umbral de este metal?** (PAU)

Se debe cumplir que $E$ incidente = $E$ umbral + $E$ cinética del electrón

$$E\ \text{incidente} = h\upsilon = hc/\lambda = \frac{6{,}62 \cdot 10^{-34}\ \text{Js} \cdot 3 \cdot 10^{8}\ \text{ms}^{-1}}{1500 \cdot 10^{-10}\ \text{m}} = 4{,}8 \cdot 10^{-19}\ \text{J}$$

$E$ incidente del electrón $= 3\text{eV} \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-19}\ \text{J} \cdot \text{eV}^{-1} = 4{,}8 \cdot 10^{-19}\ \text{J}$

$E\ \text{umbral} = 1{,}3 \cdot 10^{-18}\ \text{J} - 4{,}8 \cdot 10^{-19}\ \text{J} = 8{,}2 \cdot 10^{-19}\ \text{J};$

$$\upsilon = \frac{E}{h} = \frac{8{,}2 \cdot 10^{-19}\ \text{J}}{6{,}62 \cdot 10^{-34}\ \text{Js}} = 1{,}3 \cdot 10^{15}\ \text{Hz}$$

**4. Calcula el radio y la energía de la primera órbita del electrón siguiendo el modelo de Bohr.**

Para calcular el radio de las órbitas basta con aplicar la fórmula deducida por Bohr:

$$r = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 mKe^2}$$

Para la primera órbita:

$$r = \frac{1^2\,(6{,}62 \cdot 10^{-34}\ \text{J s})^2}{4 \cdot (3{,}142)^2 \cdot 9{,}11 \cdot 10^{-31}\ \text{kg} \cdot 9 \cdot 10^{9}\ \text{N m}^2\text{C}^{-2} \cdot (1{,}602 \cdot 10^{-19}\ \text{C})^2}$$

de donde $r_1 = 5{,}3 \cdot 10^{-11}$ m.

Para calcular la energía de esa órbita:

$$E_T = \frac{K^2 e^4\, 2\pi^2 m}{n^2 h^2}$$

$$E_T = \frac{(9 \cdot 10^{9}\ \text{N m}^2\text{C}^{-2})^2\,(1{,}602 \cdot 10^{-19}\ \text{C})^4 \cdot 2 \cdot \pi^2 \cdot 9{,}11 \cdot 10^{-31}\ \text{kg}}{1^2 \cdot (6{,}62 \cdot 10^{-34}\ \text{J s})^2} = -2{,}2 \cdot 10^{-18}\ \text{J}$$

**5. Calcula la variación de energía que experimenta el electrón del átomo de hidrógeno cuando pasa del primer al cuarto nivel. ¿Esta energía es absorbida o emitida?**

$$\Delta E = \frac{2K^2 me^4\pi^2}{h^2}\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right) =$$

$$= \frac{2 \cdot (9 \cdot 10^{9}\ \text{N m}^2\text{C}^{-2})^2 \cdot 9{,}11 \cdot 10^{-31}\ \text{kg}\ (1{,}602 \cdot 10^{-19}\ \text{C})^4\,\pi^2}{(6{,}620 \cdot 10^{-34}\ \text{J s})^2}\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{4^2}\right)$$

$\Delta E = 2{,}1 \cdot 10^{-18}$ J Al ser positiva significa que se trata de energía absorbida.

**6. Indica el máximo número de líneas que se pueden observar en un espectro de emisión si los saltos internivélicos posibles fueran entre los niveles $n = 1$ y $n = 3$.**

Las transiciones posibles serían:

de $n = 1$ a $n = 2$ y de $n = 1$ a $n = 3$ $\Rightarrow$ 2 líneas

de $n = 2$ a $n = 3$ $\Rightarrow$ 1 línea

En total: tres líneas.

**7. Se ha observado que los átomos de hidrógeno en su estado natural son capaces de absorber radiación ultravioleta de 1 216 Å. ¿A qué transición electrónica corresponde esta absorción?** (PAU)

$E = h\,c/\lambda = 6{,}62 \cdot 10^{-34}\ \text{J s} \cdot 3 \cdot 10^{8}\ \text{m s}^{-1}/1\,216 \cdot 10^{-10}\ \text{m} = 1{,}6 \cdot 10^{-18}\ \text{J}$

$$\Delta E = \frac{2K^2 me^4\pi^2}{h^2}\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right)$$

$$1{,}6 \cdot 10^{-18}\ \text{J} = \frac{2 \cdot (9 \cdot 10^{9}\ \text{N m}^2\text{C}^{-2})^2 \cdot 9{,}11 \cdot 10^{-31}\ \text{kg} \cdot (1{,}602 \cdot 10^{-19}\ \text{C})^4\,\pi^2}{(6{,}620 \cdot 10^{-34}\ \text{J s})^2}\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right) \Rightarrow$$

$\Rightarrow n = 2$

**8. Un electrón de un átomo de hidrógeno salta desde el estado excitado de un nivel de energía de número cuántico principal $n = 3$ a otro de $n = 1$. Calcula la energía y la frecuencia de la radiación emitida, expresadas en kJ mol$^{-1}$ y en Hz, respectivamente.** (PAU)

$$\Delta E = E_f - E_i = \frac{2K^2 me^4\pi^2}{h^2}\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right)$$

$$\Delta E = \frac{2 \cdot (9 \cdot 10^{9}\ \text{Nm}^2\text{C}^{-2})^2 \cdot 9{,}109 \cdot 10^{-31}\ \text{kg} \cdot (1{,}602 \cdot 10^{-19}\ \text{C})^4\,\pi^2}{(6{,}62 \cdot 10^{-34}\ \text{J s})^2}\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2}\right)$$

$\Delta E = 1{,}95 \cdot 10^{-18}$ J

$\Delta E = 1{,}95 \cdot 10^{-18}$ J átomo$^{-1}$ $\cdot$ $6{,}02 \cdot 10^{23}$ átomos mol$^{-1}$ = = 1 170 kJ/mol

$\nu = \Delta E/h = 1{,}95 \cdot 10^{-18}$ J/$6{,}62 \cdot 10^{-34}$ J s = $2{,}94 \cdot 10^{15}$ Hz

**9. Indica todas las posibles combinaciones de números cuánticos que se pueden presentar en el nivel $n = 4$.**

(4, 0, 0); (4, 1, 0); (4, 1, −1); (4, 1, 1); (4, 2, 0); (4, 2, −2); (4, 2, −1); (4, 2, 1), (4, 2, 2); (4, 3, 0); (4, 3, −3); (4, 3, −2); (4, 3, −1); (4, 3, 1); (4, 3, 2); (4, 3, 3).

**10. Comenta el sentido físico de los cuatro números cuánticos.**

PAU

El número *n* indica la distancia de la órbita al núcleo.

El número *l* indica la excentricidad de la órbita del electrón.

El número *m* indica las posibles orientaciones de la órbita dentro de un campo magnético.

El número *s* indica la orientación de giro del electrón sobre sí mismo.

**11. Escribe la combinación de números cuánticos correspondientes a:**

PAU

***a)* un electrón 5p.** ***b)* un electrón 3d.**

***c)* un electrón 1s.** ***d)* un electrón 4f.**

*a)* (5, 1, 0, ±1/2), (5, 1, 1, ±1/2), (5, 1, −1, ±1/2)

*b)* (3, 2, 0, ±1/2), (3, 2, 1, ± 1/2), (3, 2, 2, ±1/2), (3, 2, −1, ±1/2), (3, 2, −2, ±1/2)

*c)* (1, 0, 0, ± 1/2)

*d)* (4, 3, 0, ±1/2), (4, 3, 1, ±1/2), (4, 3, 2, ±1/2), (4, 3, 3, ±1/2), (4, 3, −1, ±1/2), (4, 3, −2, ± 1/2), (4, 3, −3, ± 1/2)

**12. Dados los siguientes grupos de números cuánticos:**

PAU

**(3, 2, 0); (2, 3, 0); (3, 3, 2); (3, 0, 0); (2, –1, 1); (4, 2, 0).**

**Indica:**

***a)* cuáles no son permitidos y por qué.**

***b)* los orbitales atómicos de los grupos cuyos números cuánticos sean posibles.**

*a)* (2, 3, 0) porque *n* debería ser mayor que *l*; (3, 3, 2) porque *n* debería ser igual que *l*; (2, −1, 1) porque *l* no puede ser negativo.

*b)* (3, 2, 0) corresponde a un orbital 3d; (3, 0, 0) corresponde al orbital 3s; (4, 2, 0) corresponde a un orbital 4d.

**13. Indica los números cuánticos del electrón diferenciador del elemento $z = 20$**

PAU

El electrón diferenciador es el último, por tanto, dado que el elemento de número atómico 20 tiene estructura electrónica:

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

su último electrón es uno de los dos que están en el nivel 4s, es decir (4, 0, 0, +1/2 o −1/2).

**14. Responde razonadamente:**

***a)* ¿Los orbitales $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ tienen la misma energía?**

***b)* ¿Por qué el número de orbitales d es 5?**

*a)* Los orbitales $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ tienen la misma energía, porque esta depende solo de la suma de números cuánticos ($n + l$), y en estos tres orbitales dicha suma vale lo mismo (2 + 1).

*b)* El número de orbitales tipo *d* es de 5, porque vienen determinados por los valores que toma el número cuántico *m*, que en este caso son cinco: +2, +1, 0, −1 y −2.

**15. Responde, razonadamente, a las siguientes preguntas:**

PAU

***a)* Escribe las configuraciones electrónicas del átomo e iones siguientes:**

**Al (Z = 13) ; $Na^+$ (Z = 11) ; $O^{2-}$ (Z = 8).**

***b)* ¿Cuál o cuáles tienen electrones desapareados?**

*a)* $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$; $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$; $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$

*b)* Solo el aluminio.

**16. Indica los números cuánticos de los siguientes orbitales y ordénalos en forma creciente de energías: 4*f*, 3*d*, 5*s*, 4*p*.**

PAU

El orbital 4f tendrá como números cuánticos $n = 4$, $l = 3$, y al no especificar de qué tipo de orbital *f* se trata, el número *m* podrá ser cualquier entero de −3 a +3, incluido el cero.

El orbital 3d tendrá como números cuánticos $n = 3$, $l = 2$; al no especificar cuál es este orbital, *m* podrá valer uno de estos números: +2, +1, 0, −1, −2.

El orbital 5s tendrá como números cuánticos $n = 5$, $l = 0$, $m = 0$ (pues solo hay un orbital de este tipo).

El orbital 4p tendrá los números $n = 4$, $l = 1$, *m* podrá valer +1, 0, −1 dependiendo del orbital *p* que tengamos.

La energía de los orbitales con el valor ($n + l$), y que a igualdad de este, tiene mayor energía aquel con mayor número *n*. Por tanto, el orden energético será: 3d < 4p < 5s < 4f.

**17. Dados los siguientes elementos: Na, Fe, S, I, U, As, Br, Sn, Lu, K y Ra, responde: ¿a qué familias pertenecen? ¿Algunos se hallan en el mismo periodo o en el mismo grupo? ¿Cuáles son elementos representativos?**

PAU

Na: grupo de los alcalinos; Fe: elemento de transición; S: grupo de los anfígenos; I: grupo de los halógenos; U: elemento de transición interna (Actínidos); As: grupo de los nitrogenoideos; Br: grupo de los halógenos; Sn: grupo de los carbonoideos; Lu: elemento de transición; K: grupo de los alcalinos; Ra: grupo de los alcalinotérreos.

Estarán en el mismo periodo:

Na y S (Periodo 3.°); K, Fe, As y Br (Periodo 4.°)

Sn e I (Periodo 5.°); Ra y U (Periodo 7.°)

Se consideran elementos representativos los que rellenan subniveles *s* o *p*, y tengan las propiedades generales del grupo: Na, S, I, As, Br, K.

**18. Cuatro elementos tienen de números atómicos: 2, 11, 17 y 25. Indica:**

PAU

***a)* El grupo y el periodo al que pertenecen.**

***b)* Cuáles son metales y cuáles no metales.**

*a)* $Z = 2$ tiene configuración $1s^2$, por tanto, periodo 1, grupo 18 (Gases nobles).

$Z = 11$ tiene configuración $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^1$, por tanto, periodo 3, grupo 1 (Alcalinos).

$Z = 17$ tiene configuración $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^5$, por tanto, periodo 3, grupo 17 (Halógenos).

$Z = 25$ tiene configuración $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^5$, por tanto, periodo 4, grupo 7 (Elementos de transición).

*b)* Metales son el $Z = 11$ y el $Z = 25$; No metales el $Z = 17$.

**19. Explica razonadamente por qué para el calcio la diferencia entre la segunda y tercera energía de ionización es mucho mayor que la que existe entre la tercera y la cuarta.**

PAU

Porque al quitarle el tercer electrón es cuando se produce el paso al nivel anterior que está más cerca del núcleo, por lo que la fuerza de atracción sobre él es mucho mayor y, por tanto, la energía que debemos comunicarle también lo será, comparativamente con las demás.

**20. Razona cuál de ambas se corresponde con la ordenación en función de sus radios iónicos:**

PAU

***a)* $Be^{2+} < Li^{+} < F^{-} < N^{3-}$; y *b)* $Li^{+} < Be^{2+} < N^{3-} < F^{-}$.**

**Ordena de mayor a menor los radios de los elementos de que proceden.**

Los radios atómicos de los iones positivos disminuyen al aumentar la carga del ion porque hay un exceso de cargas positivas en el átomo que atrae por ello con más fuerza de la nube electrónica, por tanto, radio $Be^{2+}$ < radio $Li^{+}$.

En cuanto a los iones negativos, es al revés, cuanto mayor es la carga negativa mayores son las repulsiones de la nube electrónica, lo que hace aumentar el tamaño del ion, así radio $F^{-}$ < radio $N^{3-}$. Por último, los radios de los iones positivos son menores que los de los negativos en un mismo periodo, por los motivos antes comentados, así que la ordenación correcta es:

$$Be^{2+} < Li^{+} < F^{-} < N^{3-}$$

La ordenación de los átomos de los que proceden, por radio atómico, sería: $r_F < r_N < r_{Be} < r_{Li}$.

## Cuestiones y problemas

**1. Indica si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones:**

PAU

***a)* Dos iones de carga +1 de los isótopos 23 y 24 del sodio (Z = 11) tienen el mismo comportamiento químico.**

***b)* El ion de carga −2 del isótopo 16 del oxígeno (Z = 8) presenta la misma reactividad que el ion de carga −1 del isótopo 18 del oxígeno.**

***c)* La masa atómica aproximada del cloro es 35,5, siendo este un valor promedio ponderado entre las masas de los isótopos 35 y 37, de porcentajes de abundancia 75 % y 25 %, respectivamente.**

***d)* Los isótopos 16 y 18 del oxígeno se diferencian en el número de electrones que poseen.**

*a)* Cierto; porque solo se diferencian en el número de neutrones, y la reactividad química depende del número de electrones de la corteza.

*b)* Falso; al presentar distinto estado de oxidación presentan diferente configuración y, por ello, distinta reactividad.

*c)* Cierto; consideramos la masa de los elementos con más de un isótopo estable como la media ponderada de las masas de dichos isótopos.

*d)* Falso; solo se diferencian en el número de neutrones.

**2. Al iluminar la superficie de un cierto metal con un haz de luz ultravioleta de frecuencia $\upsilon = 2 \cdot 10^{15}$ Hz, la energía cinética máxima de los fotoelectrones emitidos es de 2,5 eV.**

PAU

***a)* Determina el trabajo de extracción del metal.**

***b)* Explica qué ocurriría si la frecuencia de la luz incidente fuera: i) $2\upsilon$; ii) $\upsilon/2$.**

*a)* $E = h\upsilon$, es decir: $E = 6{,}62 \cdot 10^{-34}\ \text{J s} \cdot 2 \cdot 10^{15}\ \text{s}^{-1} = 1{,}3 \cdot 10^{-18}\ \text{J}$

$E_{luz\ incidiente} = E_{umbral} + E_{c\ de\ salida\ del\ electrón} \Rightarrow$

$\Rightarrow 1{,}3 \cdot 10^{-18}\ \text{J} = W_{extracc} + 2{,}5\ eV \cdot (1{,}6 \cdot 10^{-19}\ \text{J/1 eV})$

$W_{extracc} = 9{,}0 \cdot 10^{-19}\ \text{J}$

*b)* Caso $2\upsilon \Rightarrow 2\,E_{luz\ incidente} \Rightarrow$

$\Rightarrow 2{,}6 \cdot 10^{-18}\ \text{J} = 9{,}0 \cdot 10^{-19}\ \text{J} + E_{c\ electrón} \Rightarrow$

$\Rightarrow E_{c\ electrón} = 1{,}7 \cdot 10^{-18}\ \text{J}$

Caso $\upsilon/2 \Rightarrow E_{luz\ incidente}/2 \Rightarrow$

$\Rightarrow 0{,}65 \cdot 10^{-18}\ \text{J} = 9{,}0 \cdot 10^{-19}\ \text{J} + E_{c\ electrón} \Rightarrow$

$\Rightarrow E_{c\ electrón} < 0$, por tanto, no hay fotoemisión.

**3. El espectro visible corresponde a radiaciones de longitud de onda comprendida entre 450 y 700 nm.**

PAU

***a)* Calcula la energía correspondiente a la radiación visible de mayor frecuencia.**

***b)* Sabiendo que la primera energía de ionización del litio es de 5,4 eV, razona si es posible o no conseguir la ionización del átomo de litio con dicha radiación.**

*a)* La radiación de mayor frecuencia corresponde a la de menor longitud de onda:

$E = h\upsilon = hc/\lambda =$

$= 6{,}62 \cdot 10^{-34}\ \text{J s} \cdot 3 \cdot 10^{8}\ \text{m s}^{-1}/450 \cdot 10^{-9}\ \text{m} =$

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

*b)* $E = 4{,}42 \cdot 10^{-19}\ \text{J}/1{,}6 \cdot 10^{-19}\ \text{J eV}^{-1} = 2{,}76\ \text{eV}$; como esta energía es menor que la de ionización (5,40 eV), no es posible producir esa ionización.

**4. Teniendo en cuenta la tabla adjunta, establece cuáles de las siguientes series de números cuánticos serían posibles y cuáles imposibles para especificar el estado de un electrón en un átomo. ¿En qué tipo de orbital atómico estarán situados aquellos que son posibles?** PAU

| Serie | *n* | *l* | *m* | *s* |
|---|---|---|---|---|
| I | 0 | 0 | 0 | +1/2 |
| II | 1 | 1 | 0 | +1/2 |
| III | 1 | 0 | 0 | −1/2 |
| IV | 2 | 1 | −2 | +1/2 |
| V | 2 | 1 | −1 | +1/2 |

Serie I: imposible; *n* nunca puede valer 0.

Serie II: imposible; *l* siempre debe ser menor que *n*.

Serie III: posible; se trata de un electrón en el orbital 1s.

Serie IV: imposible; *m* no puede ser mayor que *l*.

Serie V: posible; se trata de un electrón en el orbital 2p.

**5. Indica los posibles números cuánticos correspondientes al electrón cuya notación es $3d^7$. Escribe la configuración electrónica del elemento que tiene este electrón como diferenciador y di de qué elemento se trata.**

(3,2, cualquier número entre −2 y 2, ±1/2)

Configuración: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^7\ 4s^2$

El elemento tiene 27 electrones y, por tanto, 27 protones, Z = 27; es el Cobalto (Co).

**6. Explica cuál es el número máximo de electrones en un átomo que pueden tener los números cuánticos dados en los apartados siguientes:** PAU

***n* = 2**

***n* = 3 y *l* = 1**

***n* = 4, *l* = 2 y m = 1**

***n* = 3, *l* = 2 m = 0 y $m_s$ = 1/2**

$n = 2 \Rightarrow 2n^2$ electrones = 8 electrones

$n = 3$ y $l = 1 \Rightarrow$ los orbitales $3p \Rightarrow$ 6 electrones

$n = 4$, $l = 2$ y $m = 1 \Rightarrow$ uno de los orbitales $4d \Rightarrow$ 2 electrones

$n = 3$, $l = 2$ $m = 0$ y $m_s = 1/2 \Rightarrow$ un electrón en un orbital $3d$

**7. Se tienen las siguientes configuraciones electrónicas para dos átomos neutros: A ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$) y B ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 4p^1$). Responde razonadamente:** PAU

***a)* ¿Se trata de dos elementos distintos?**

***b)* ¿Se requiere absorber o emitir energía para pasar de A a B?**

***c)* ¿A cuál de los dos habrá que darle más energía para que pierda un electrón?**

*a)* Ambos tienen 11 electrones y, como dicen que se trata de átomos neutros, deben tener 11 protones, por lo que representan el mismo elemento.

*b)* Se observa que el átomo A ha absorbido energía para que su electrón situado en el orbital 3s pase al orbital 4p.

*c)* Como el átomo B ya ha tomado una energía que ha situado su último electrón más lejos del núcleo, es a él al que podremos ionizar aportando una menor energía, por lo tanto, al átomo A.

**8. Calcula la longitud de onda asociada a un grano de arena, de masa 1 mg, que lleva el viento a 20 m $s^{-1}$, y compárala con la de un electrón que se moviera también a esa velocidad. ¿Qué te sugieren los resultados?**

Aplicando la hipótesis de De Broglie, calculamos la longitud de onda del grano de arena y la del electrón:

$$\lambda_{arena} = h/mv = 6{,}624 \cdot 10^{-34}\ \text{J s}/1 \cdot 10^{-6}\ \text{kg} \cdot 20\ \text{m s}^{-1} = 3{,}3 \cdot 10^{-29}\ \text{m}$$

$$\lambda_{electrón} = 6{,}624 \cdot 10^{-34}\ \text{J s}/9{,}11 \cdot 10^{-31}\ \text{kg} \cdot 20\ \text{m s}^{-1} = 3{,}6 \cdot 10^{-5}\ \text{m}$$

Para detectar el comportamiento ondulatorio de las partículas se intenta difractarlas utilizando diversos materiales y técnicas. Las redes cristalinas de difracción más estrechas tienen sus átomos separados una distancia del orden de $10^{-10}$ m, por lo que serán incapaces de detectar el componente ondulatorio del grano de arena, del orden de $10^{-29}$ m como hemos calculado; en tanto que, a la vista de los resultados obtenidos, sí se mostrarán eficaces en el estudio de la naturaleza ondulatoria del electrón.

**9. 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... Justifica el valor tan alto de la tercera energía de ionización.** PAU

La estructura electrónica del berilio es $1s^2\ 2s^2$, por lo que la pérdida de los dos primeros electrones conduce al ion $Be^{2+}$ con estructura de última capa llena; la pérdida del tercer electrón desestabilizará al sistema, además de que este electrón se encuentra más cerca del núcleo que los otros dos y, según la Ley de Coulomb, será más fuertemente atraído por él.

**10. Los potenciales de ionización del berilio y del calcio son respectivamente 899 y 590 kJ/mol. De los siguientes valores, indica cuál sería el del magnesio y justifica la respuesta:** PAU

***a)* 1 200 kJ/mol**

***b)* 738 kJ/mol**

***c)* 490 kJ/mol**

***d)* −750 kJ/mol**

Dentro de un mismo grupo el potencial de ionización disminuye a medida que descendemos, por lo que el Mg que está debajo del Be, pero encima del Ca, debe tener un potencial intermedio entre el de ambos, es decir, 738 kJ/mol.

**11. Dados los elementos A (Z = 17), B (Z = 19) y C (Z = 20):** PAU

***a)* Escribe sus configuraciones electrónicas.**

***b)* Ordena, justificando brevemente la respuesta, esos elementos por orden creciente del tamaño de sus átomos.**

***c)* Indica, justificando brevemente la respuesta, cuál será el ion más estable para cada uno de esos elementos.**

*a)* A (Z = 17) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$

B (Z = 19) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$

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

*b)* El tamaño aumenta hacia abajo y hacia la izquierda: B > C > A.

*c)* $A^-$, porque su configuración $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$ es la del último orbital lleno, muy estable.

$B^+$, porque su configuración $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$ es la del último orbital lleno, muy estable.

$C^{2+}$, porque su configuración $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$ es la del último orbital lleno, muy estable.

## Para profundizar

**12. El potencial de ionización del litio es 520 kJ/mol. ¿Con qué frecuencia luminosa deberíamos bombardear un átomo de dicho elemento para que comenzara a emitir electrones con energía cinética $2{,}2 \cdot 10^{-20}$ J?**

Para que se produzca fotoemisión debe cumplirse:

$$E_{incidente} = E_{umbral} + E_{cinética\ del\ electrón}$$

La energía umbral para un átomo de litio es:

$$520 \cdot 10^3\ \text{J mol}^{-1}/6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1} = 8{,}6 \cdot 10^{-19}\ \text{J}$$

Entonces podemos poner:

$$E_{incidente} = 8{,}6 \cdot 10^{-19}\ \text{J} + 2{,}2 \cdot 10^{-20}\ \text{J} = 8{,}8 \cdot 10^{-19}\ \text{J}$$

Toda radiación cumple:

$$E = h\upsilon \Rightarrow 8{,}8 \cdot 10^{-19}\ \text{J} = 6{,}62 \cdot 10^{-34}\ \text{J s} \cdot \upsilon;$$

de aquí: $\upsilon = 1{,}27 \cdot 10^{15}\ \text{s}^{-1}$

**13. Si la energía de ionización del K gaseoso es de 418 kJ $mol^{-1}$:** PAU

***a)* Calcula la energía mínima que ha de tener un fotón para poder ionizar un átomo de K.**

***b)* Calcula la frecuencia asociada a esta radiación y, a la vista de la tabla, indica a qué región del espectro electromagnético pertenece.**

***c)* ¿Podría ionizarse este átomo con luz de otra región espectral? Razona la respuesta. En caso afirmativo, indica una zona del espectro que cumpla dicho requisito.**

| λ(m) | $10^{-1}$ | $10^{-3}$ | $10^{-6}$ | $4\text{-}10^{-7}$ | $3\text{-}10^{-8}$ | $10^{-12}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Radio | Microondas | Infrarrojo | Visible | Ultra-violeta | Rayos X | Rayos γ |

*a)* $$E_{ionización} = 418 \cdot 10^3\ \text{J mol}^{-1} \cdot \frac{1}{6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1}} =$$

$$= 6{,}94 \cdot 10^{-19}\ \text{J por átomo de K.}$$

*b)* $$\upsilon = E/h = \frac{6{,}94 \cdot 10^{-19}\ \text{J}}{6{,}626 \cdot 10^{-34}\ \text{J s}} = 1{,}04 \cdot 10^{15}\ \text{s}^{-1},$$

que corresponde a la zona del ultravioleta.

*c)* Se podría ionizar siempre con energías superiores a:

$$6{,}94 \cdot 10^{-19}\ \text{J},$$

es decir, con frecuencias superiores a:

$$1{,}04 \cdot 10^{15}\ \text{s}^{-1},$$

es decir, con luz de tipo rayos X o rayos γ.

**14. En el espectro del átomo de hidrógeno hay una línea a $484 \cdot 10^{-9}$ m. Calcula:**

***a)* La variación energética para la transición asociada a esa línea.**

***b)* Si el nivel inferior de dicha transición es $n = 2$, ¿cuál es el número cuántico del nivel superior?**

*a)* $E = h\upsilon = h\ c/\lambda = 6{,}62 \cdot 10^{-34}\ \text{J s} \cdot 3 \cdot 10^8\ \text{m s}^{-1}/484 \cdot 10^{-9}\ \text{m} =$
$= 4{,}11 \cdot 10^{-19}\ \text{J}$

*b)* La fórmula propuesta por Rydberg permitía obtener las líneas del espectro de manera sencilla:

$$k = R\ (1/n^2 - 1/m^2),$$

siendo:

$$R = 1{,}097 \cdot 10^7\ \text{m}^{-1}.$$

Sabiendo que el nivel inferior es $n = 2$, tenemos:

$1/484 \cdot 10^{-9}\ \text{m}^{-1} = 1{,}097 \cdot 10^7\ \text{m}^{-1} \cdot (1/2^2 - 1/m^2)$,

de donde, despejando, obtenemos:

$$m = 4.$$

**15. Escribe la configuración electrónica, los tipos de iones que pueden dar y el carácter metálico o no metálico de los elementos de número atómico 16 y 56.**

Z = 16: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$

Z = 56: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^6\ 6s^2$

Z = 16: puede ganar 2 electrones para tener configuración de gas noble ($S^{2-}$).

Z = 56: puede perder 2 electrones para tener configuración de gas noble ($Ba^{2+}$).

Por ello, el primero será no metal; y el segundo, metal.

**16. Razona si las siguientes configuraciones electrónicas representan la fundamental, una excitada o una imposible para el átomo o ion propuesto:** PAU

**Be: $1s^2\ 2s^1\ 2p^1$**

**H: $1p^1$**

**$N^+$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^1\ 2d^1$**

**$O^{2-}$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$**

| | | |
|---|---|---|
| Be | $1s^2\ 2s^1\ 2p^1$ | 4 electrones; configuración excitada, pues el último ocupa el 2p en lugar del 2s. |
| H | $1p^1$ | 1 electrón; configuración imposible, pues no existen orbitales 1p. |

| | | |
|---|---|---|
| $N^+$ | $1s^2\ 2s^2\ 2p^1\ 2d^1$ | 6 electrones; configuración imposible, pues no existen orbitales 2d. |
| $O^{2-}$ | $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ | 10 electrones; configuración fundamental para el ion óxido. |

**17. Calcula la longitud de onda asociada a una partícula $\alpha$ acelerada por una diferencia de potencial de 800 V.**

$E = q\,V = 1{,}6 \cdot 10^{-19}\ \text{C} \cdot 800\ \text{V} = 1{,}3 \cdot 10^{-16}\ \text{J}$.

La masa de una partícula $\alpha$ es la de dos protones y dos neutrones:

$m = (2 \cdot 1{,}67 \cdot 10^{-27}\ \text{kg} + 2 \cdot 1{,}68 \cdot 10^{-27}\ \text{kg}) = 6{,}7 \cdot 10^{-27}\ \text{kg}$

$$mv = \sqrt{2mE}\ ;\ \lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} =$$

$$= \frac{6{,}62 \cdot 10^{-34}\ \text{J s}}{\sqrt{2 \cdot 6{,}7 \cdot 10^{-27}\ \text{kg} \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-16}\ \text{J}}} = 5{,}0 \cdot 10^{-13}\ \text{m}$$

**18. Identifica las siguientes configuraciones electrónicas con los correspondientes elementos:** PAU

***a)*** **$1s^2\ 2s^2\ 2p^3$**

***b)*** **$1s^2\ 2s^2\ 2p^2$**

***c)*** **$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$**

***d)*** **$1s^2\ 2s^2\ 2p^4$**

**Razona sus estados de oxidación más estables.**

Los estados de oxidación más frecuentes son aquellos que les permiten obtener una configuración estable (capa llena, último orbital lleno, orbitales semillenos, último orbital semilleno), ganando o perdiendo electrones en función de su potencial de ionización y su electroafinidad. Teniendo en cuenta todo esto, podemos indicar que:

*a)* Se trata del nitrógeno; sus valencias más probables, de acuerdo con lo indicado en el problema anterior, serán:

$-3$ (última capa llena, toma tres electrones).

$+3$ (último orbital lleno, pierde tres electrones).

$+5$ (última capa llena, pierde cinco electrones).

$+1$ (orbitales semillenos, pierde un electrón).

*b)* Se trata del carbono; sus valencias más probables serán:

$-4$ (última capa llena, toma cuatro electrones).

$+4$ (última capa llena, pierde cuatro electrones).

$+2$ (último orbital lleno, pierde dos electrones).

*c)* Se trata del cloro; sus valencias más probables serán:

$-1$ (última capa llena, toma tres electrones).

$+1$ (un orbital semilleno, pierde un electrón).

$+3$ (orbitales semillenos, pierde tres electrones).

$+5$ (último orbital lleno, pierde cinco electrones).

$+7$ (última capa llena, pierde siete electrones).

*d)* Se trata del oxígeno; su valencia más probable será:

$-2$ (última capa llena, toma dos electrones).

**19. Teniendo en cuenta los elementos Z = 7, Z = 13 y Z = 15, contesta razonadamente:** PAU

***a)*** **Cuáles pertenecen al mismo periodo.**

***b)*** **Cuáles pertenecen al mismo grupo.**

***c)*** **Cuál es el orden decreciente de radio atómico.**

***d)*** **De los dos elementos Z = 13 y Z = 15, cuál tiene el primer potencial de ionización mayor.**

Sus estructuras electrónicas serán:

| | |
|---|---|
| Z = 7 | $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ |
| Z = 13 | $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$ |
| Z = 15 | $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$ |

De aquí deducimos que:

*a)* Los elementos Z = 13 y Z = 15 están ambos en el periodo (3).

*b)* Los elementos Z = 7 y Z = 15 están en el mismo grupo (13).

*c)* Los radios atómicos disminuyen hacia la derecha del Sistema Periódico y hacia arriba, luego $r_{(Z=13)} > r_{(Z=15)} > r_{(Z=7)}$.

*d)* El potencial de ionización aumenta a medida que nos desplazamos hacia la derecha en un periodo, luego $I_{(Z=13)} < I_{(Z=15)}$.

**20. Explica razonadamente por qué se producen los siguientes hechos:** PAU

***a)*** **El elemento con Z = 25 posee más estados de oxidación estables que el elemento con Z = 19.**

***b)*** **Los elementos con Z = 10, Z = 18 y Z = 36 forman pocos compuestos.**

***c)*** **El estado de oxidación más estable del elemento Z = 37 es +1.**

***d)*** **El estado de oxidación +2 es menos estable que el +1 para el elemento Z = 11.**

*a)* La configuración electrónica del elemento Z = 25 es $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^5$, mientras que el elemento con Z = 19 tiene $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$. Con ello, los estados de oxidación que conducen a configuraciones estables son +5 y +7 (últimos orbitales llenos), +2 y +6 (orbitales semillenos), mientras que para el elemento con Z = 19, el único estado de oxidación estable es el +1 (últimos orbitales llenos).

*b)* Las configuraciones electrónicas son:

Z = 10 ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6$), Z = 18 ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$),
Z = 36 ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$).

Como todos tienen configuraciones estables de capa llena no modifican fácilmente sus estados de oxidación y, por ello, casi no se combinan.

*c)* La configuración es $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^1$; por ello, el estado +1 conduce a configuración estable de últimos orbitales llenos.

*d)* La configuración electrónica es Z = 11 ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$), por ello, el estado de oxidación +1 es muy estable porque conduce a configuración de última capa llena, cosa que no ocurre con el estado +2.

**21. Dados los elementos F, P, Cl y Na, ordénalos de forma creciente según: *a)* sus radios atómicos; *b)* su energía de ionización, y *c)* su electronegatividad.**

PAU

*a)* Los radios atómicos aumentan hacia abajo y hacia la izquierda en el sistema periódico (SP), por lo que el orden creciente sería: F < Cl < P < Na.

*b)* La energía de ionización aumenta hacia arriba y hacia la derecha en el SP, por lo que el orden creciente sería: Na < P < < Cl < F.

*c)* La electronegatividad aumenta hacia arriba y hacia la derecha en el SP, por lo que el orden creciente sería: Na < P < Cl < F.

**22. Ordena en forma creciente de tamaños los iones siguientes: $F^-$, $N^{3-}$, $O^{2-}$, $Li^+$, $Be^{2+}$.**

PAU

El tamaño de los iones aumenta a medida que aumenta la carga negativa y disminuye a medida que se incrementa la positiva, dentro de un periodo, aumentando siempre a medida que se desciende en un grupo, por tanto:

$$r\,(Be^{2+}) < r\,(Li^+) < r\,(F^-) < r\,(O^{2-}) < r\,(N^{3-})$$

## Partículas elementales Cuestiones

**1. La masa del neutrino es equivalente a unos 30 eV. Su masa en unidades SI es:**

***a)*** **$2 \cdot 10^{-20}$ mol.** ***b)*** **$5{,}3 \cdot 10^{-35}$ kg**

***c)*** **Inapreciable.** ***d)*** **$3{,}5 \cdot 10^{-35}$ kg**

Respuesta *b)*.

La masa y la energía están relacionadas por la ecuación obtenida por Einstein, $E = m\,c^2$.

Con ella podemos obtener la masa equivalente a 30 eV.

$$30\,\text{eV} \cdot \frac{1{,}6 \cdot 10^{-19}\ \text{J}}{1\ \text{eV}} = \text{m} \cdot (3 \cdot 10^3\ \text{m/s})^2 \Rightarrow \text{m} = 5{,}3 \cdot 10^{-35}\text{kg}$$

**2. ¿Cuál es la masa energética del quark u cuya masa es de unos $4{,}91 \cdot 10^{-30}$ kg?**

***a)*** **$1{,}6 \cdot 10^{-19}$ kg** ***b)*** **2,76 eV**

***c)*** **No se conoce todavía** ***d)*** **2,76 MeV**

Respuesta *d)*.

Aplicando la ecuación de Einstein:

$$E = mc^2 = 4{,}91 \cdot 10^{-30}\,\text{kg} \cdot (3 \cdot 10^8\ \text{m}\,\text{s}^{-1})^2 = 4{,}42 \cdot 10^{-13}\ \text{J}$$

Que en unidades más habituales para las partículas subatómicas será:

$$4{,}42 \cdot 10^{-13}\ \text{J}/1{,}6 \cdot 10^{-19}\ \text{J eV}^{-1} = 2{,}76\ \text{MeV}$$

**3. Indica la carga eléctrica de los quarks s, c, b, t:**

***a)*** **$+2/3$, $+2/3$, $-2/3$, $-2/3$**

***b)*** **$-1/3$, $+2/3$, $-1/3$, $+2/3$**

***c)*** **$+1/3$, $+2/3$, $+1/3$, $+2/3$**

***d)*** **$-1/3$, $+1/3$, $-1/3$, $+1/3$**

Respuesta *b)*.

El quark s tiene carga $-1/3$ , el quark c la tiene de $+\ 2/3$, el quark b de $-1/3$ y el quark t de $+\ 2/3$.

## Actividades

**1. Con ayuda bibliográfica, busca los valores energéticos que te permitan calcular la energía reticular del fluoruro de calcio a partir de la ecuación obtenida en el ejemplo anterior, y compárala con el valor que obtendrías si hubieses aplicado la fórmula directa de cálculo.**

Los valores que se encuentran en la bibliografía para los parámetros requeridos son:

Energía de sublimación del calcio = 193 kJ $mol^{-1}$

1.ª Energía de ionización del calcio = 590 kJ $mol^{-1}$

2.ª Energía de ionización del calcio = 1 150 kJ $mol^{-1}$

Energía de disociación de la molécula de flúor = 158 kJ $mol^{-1}$

Electroafinidad del flúor = −333 kJ $mol^{-1}$

Entalpía de formación del fluoruro de calcio = −1 214,6 kJ $mol^{-1}$

Reemplazamos estos valores en la ecuación obtenida para el cálculo de la energía reticular:

$$U = Q_{reacc} - E_{sub} - 1.^{a}\ E_{ioniz} - 2.^{a}\ E_{ioniz} - E_{disoc} - 2\ E_{afin} =$$
$$= -1\,214{,}6 - 193 - 590 - 1\,150 - 158 + 2 \cdot 333 =$$
$$= 2\,639{,}6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La bibliografía también nos proporciona los valores de los parámetros que aparecen en la ecuación de cálculo de la energía reticular: $\ddot{E} = 2{,}5194$; $n$ para $F^- = 7$ y para $Ca^{2+} = 9$, (por lo que $n = (7 + 9)/2 = 8$) y $d_0 = 2{,}35$ A, por lo que reemplazando en ella tendremos:

$$U = -\,K \cdot \frac{Z_1 Z_2 e^2 N_A M}{d_0}\ (1 - 1/n) =$$

$$= -\,K\ \frac{1 \cdot 2 \cdot (1{,}6 \cdot 10^{-19}\ C)^2 \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23}\ mol^{-1} \cdot 2{,}5194}{2{,}35 \cdot 10^{-10} m} \cdot$$

$$\cdot\ (1 - 1/8) = -2{,}89 \cdot 10^{-4}\ C^2\ m^{-1}\ mol^{-1} \cdot 9 \cdot 10^9\ N\ m^2\ C^{-2} =$$

$$= -2\,603{,}1 \cdot 10^3\ J\ mol^{-1} = -2\,603{,}1\ kJ\ mol^{-1}$$

(Es preciso multiplicar el resultado de $U$ por la constante de Coulomb en el vacío a fin de obtener unidades energéticas coherentes.)

**2. Empleando la fórmula de la energía reticular, explica cuál de los compuestos CaS y CaO sería más duro y cuál tendría mayor temperatura de fusión.** PAU

CaS y CaO: suponemos que sus valores para M y $n$ son similares, y dado que en ambos casos las cargas son también idénticas (+2 y −2), vemos que la $U$ solo dependerá del factor distancia. El volumen atómico del ion sulfuro es mayor que el del ion óxido, por lo que la $d_0$ de su compuesto iónico también lo será, y por ello su $U$ será menor (en valor absoluto). Así que el más duro y, por tanto, con mayor temperatura de fusión sería el CaO.

**3. Indica la covalencia de los átomos de las siguientes moléculas: $Br_2$, $CO_2$, $SO_3$, $H_2SO_4$, HClO.**

- $Br_2$: cada átomo de Br comparte 1 electrón, por lo que su covalencia será 1.
- $CO_2$: el carbono comparte 4 electrones, por lo que su covalencia será 4; cada oxígeno comparte 2 electrones, por lo que su covalencia será 2.
- $SO_3$: el azufre comparte 6 electrones, por lo que su covalencia será 6; cada oxígeno comparte 2 electrones, por lo que su covalencia será 2.
- $H_2SO_4$: el hidrógeno comparte 1 electrón, por lo que su covalencia será 1; el azufre comparte 6 electrones, por lo que su covalencia será 6; cada oxígeno comparte 2 electrones, por lo que su covalencia será 2.
- HClO: el hidrógeno comparte 1 electrón, por lo que su covalencia será 1; el cloro comparte 1 electrón, por lo que su covalencia será 1; el oxígeno comparte 2 electrones, por lo que su covalencia será 2.

**4. Escribe las estructuras de Lewis de las siguientes especies: $CHF_3$, $NH_3$ y $CH_3OH$.** PAU

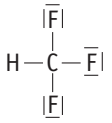
$CHF_3$

| Elemento | Estructura | Electrones valencia | Capacidad capa valencia |
|---|---|---|---|
| C | $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ | 4 | 8 |
| H | $1s^1$ | 1 | 2 |
| F | $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$ | 7 | 8 |

Electrones de valencia disponibles: A = 4 + 1 + 3 · 7 = 26.

- Capacidad total de la capa de valencia: N = 8 + 2 + 8 · 3 = 34.
- Electrones compartidos: S = N − A = 34 − 26 = 8 (cuatro enlaces).
- Electrones solitarios: A − S = 26 − 8 = 18 (nueve pares).

Ahora distribuiremos los electrones adecuadamente sobre los átomos:



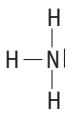
$NH_3$

| Elemento | Estructura | Electrones valencia | Capacidad capa valencia |
|---|---|---|---|
| N | $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ | 5 | 8 |
| H | $1s^1$ | 1 | 2 |

Electrones de valencia disponibles: A = 5 + 1 · 3 = 8.

- Capacidad total de la capa de valencia: N = 8 + 2 · 3 = 14.
- Electrones compartidos: S = N − A = 14 − 8 = 6 (tres enlaces).
- Electrones solitarios: A − S = 8 − 6 = 2 (un par).

Ahora, distribuiremos los electrones adecuadamente sobre los átomos:



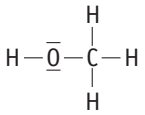
$CH_4O$

| Elemento | Estructura | Electrones valencia | Capacidad capa valencia |
|---|---|---|---|
| C | $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ | 4 | 8 |
| H | $1s^1$ | 1 | 2 |
| O | $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ | 6 | 8 |

Electrones de valencia disponibles: $A = 4 + 1 \cdot 4 + 6 = 14$.

- Capacidad total de la capa de valencia: $N = 8 + 2 \cdot 4 + 8 = 24$.
- Electrones compartidos: $S = N - A = 24 - 14 = 10$ (cinco enlaces).
- Electrones solitarios: $A - S = 14 - 10 = 4$ (dos pares).

Ahora distribuiremos los electrones adecuadamente sobre los átomos:



**5. Empleando la tabla de electronegatividades de la Unidad anterior, indica cuáles de los siguientes enlaces se consideran iónicos y cuáles covalentes:** PAU

Li—Cl: (3,0 − 1,0) = 2,0 Iónico; C—I: (2,5 − 2,5) = 0 Covalente.

Ba—F: (4,0 − 0,9) = 3,1 Iónico; Al—Br: (2,8 − 1,5) = 1,3 Covalente.

S—O: (3,5 − 2,5) = 1,0 Covalente; K—Cl: (3,0 − 0,8) = 2,2 Iónico.

C—H: (2,5 − 2,1 ) = 0,4 Covalente.

**6. Se tienen tres elementos A, B y C situados en el mismo periodo. Su estructura de valencia es de 1, 5 y 7 electrones, respectivamente. Indica las fórmulas y justifica el tipo predominante de los posibles compuestos que pueden formarse cuando se combinan las siguientes parejas:** PAU

***a)* A y C.**

***b)* B y C.**

***c)* C y C.**

A y C: 1 y 7 electrones, respectivamente. Enlace iónico. AC.

B y C: 5 y 7 electrones, respectivamente. Enlace covalente. $BC_5$.

C y C: 7 y 7 electrones, respectivamente. Enlace covalente. $C_2$.

**7. A partir de los datos de la Tabla 2.8: si se forman las moléculas AB, AC, AD y BD:** PAU

| Elemento | A | B | C | D |
|---|---|---|---|---|
| Electronegatividad | 3,0 | 2,8 | 2,5 | 2,1 |

**Tabla 2.8.**

***a)* Clasifícalas en orden creciente por su carácter covalente. Justifica la respuesta.**

***b)* ¿Cuál será la molécula más polar? Razona tu respuesta.**

*a)* Mayor carácter covalente a menor diferencia de electronegatividades, por tanto: AD < BD < AC < AB.

*b)* La más polar es la que tenga más diferencia de electronegatividades entre sus átomos enlazados; por tanto, AD.

**8. Se dan las siguientes sustancias: $Br_2$, NaCl, HBr, BaO, $HNO_3$, $MgF_2$. Indica cuáles presentan: *a)* enlaces covalentes puros; *b)* enlaces covalentes polares; *c)* enlace iónico; *d)* enlaces covalentes no polares.** PAU

*a)* Enlaces covalentes puros: $Br_2$.

*b)* Enlaces covalentes polares: HBr, $HNO_3$.

*c)* Enlace iónico: NaCl, BaO, $MgF_2$.

*d)* Enlaces covalentes no polares: $Br_2$.

**9. Explica si son ciertas o no las siguientes afirmaciones:** PAU

***a)* Los orbitales híbridos son moleculares.**

***b)* El número total de orbitales híbridos es igual al número total de orbitales atómicos utilizados para su formación.**

***c)* Cuando dos átomos se unen mediante un enlace $\sigma$ y otro $\pi$, diremos que existe un doble enlace.**

*a)* Falso. Son orbitales atómicos, mezcla de otros atómicos también, pero no moleculares.

*b)* Cierto.

*c)* Cierto.

**10. Dadas las moléculas: $CCl_4$, $BF_3$ y $PCl_3$:** PAU

***a)* Representa sus estructuras de Lewis.**

***b)* Predice la geometría de cada una de ellas según la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia.**

***c)* Indica la polaridad de cada una de las moléculas.**

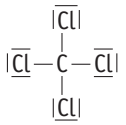
$CCl_4$

| Elemento | Estructura | Electrones valencia | Capacidad capa valencia |
|---|---|---|---|
| C | $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ | 4 | 8 |
| Cl | $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$ | 7 | 8 |

Electrones de valencia disponibles: $A = 4 + 4 \cdot 7 = 32$.

- Capacidad total de la capa de valencia: $N = 8 + 8 \cdot 4 = 40$.
- Electrones compartidos: $S = N - A = 40 - 32 = 8$ (cuatro enlaces).
- Electrones solitarios: $A - S = 32 - 8 = 24$ (doce pares).

Ahora distribuiremos los electrones adecuadamente sobre los átomos:

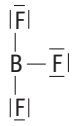


Su geometría según la TRPECV será la de la molécula de tipo $AB_4$, es decir, la tetraédrica, por ser la que permite mayor alejamiento

de los pares electrónicos. Pero la molécula será apolar porque se compensan los cuatro enlaces polares C—Cl entre sí.

$BF_3$

Esta molécula es una excepción a la teoría de Lewis del octeto electrónico; se trata de una molécula con octeto incompleto y distribución electrónica que no se puede conseguir con el método habitual. Se pueden colocar los electrones fácilmente, recordando que el boro tiene tres electrones de valencia y el flúor siete:



Su geometría según la TRPECV será la de la molécula de tipo $AB_3$, es decir trigonal plana con ángulos F—B—F de 120° por ser la que permite mayor alejamiento de los pares electrónicos. Pero la molécula será apolar porque se compensan los tres enlaces polares B—F entre sí.

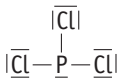
$PCl_3$

| Elemento | Estructura | Electrones valencia | Capacidad capa valencia |
|---|---|---|---|
| P | $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$ | 5 | 8 |
| Cl | $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$ | 7 | 8 |

Electrones de valencia disponibles: $A = 5 + 3 \cdot 7 = 26$

- Capacidad total de la capa de valencia: $N = 8 + 8 \cdot 3 = 32$.
- Electrones compartidos: $S = N - A = 32 - 26 = 6$ (tres enlaces).
- Electrones solitarios: $A - S = 26 - 6 = 20$ (diez pares).

Ahora distribuiremos los electrones adecuadamente sobre los átomos:



Su geometría según la TRPECV será la de la molécula de tipo $AB_3P$, es decir, piramidal triangular por ser la que permite mayor alejamiento de los pares electrónicos. Pero la molécula será polar porque no se compensan los tres enlaces polares P—Cl entre sí.

**11. Explica las siguientes observaciones:** PAU

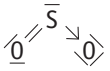
***a)* El $Cl_2$ hierve a —34 °C, mientras que el $Br_2$ lo hace a 58 °C.**

***b)* El $SO_2$ es una molécula angular, pero el $CO_2$ es lineal.**

*a)* La temperatura de ebullición del $Cl_2$ es menor que la del $Br_2$ solo por cuestión de masas moleculares, pues se trata de dos moléculas apolares. Cuanto mayor es la masa molecular, mayor es la energía que hay que suministrar para que las moléculas escapen del líquido y pasen al estado de vapor.

*b)* Esto es debido a las estructuras electrónicas de ambas moléculas.

Mientras que la estructura del $SO_2$ es de tipo $AB_2P$:



La del $CO_2$ es de tipo $AB_2$:

Esta colocación es la que corresponde a ambas estructuras según la TRPECV.

**12. La variación de las energías de enlace para cloro, bromo y yodo sigue el orden $Cl_2 > Br_2 > I_2$, mientras que para los puntos de fusión es $I_2 > Br_2 > Cl_2$. Razona este comportamiento.** PAU

Las energías de enlace dependen de la mayor interpenetración de las nubes electrónicas y las consiguientes interacciones núcleos-electrones que entre los átomos enlazados se den, de ahí el orden $Cl_2 > Br_2 > I_2$. En cambio, los puntos de fusión aumentan con las masas moleculares en ausencia de factores determinantes como las fuerzas intermoleculares.

**13. Teniendo en cuenta la estructura y el tipo de enlace, justifica:** PAU

***a)* El cloruro de sodio tiene punto de fusión mayor que el bromuro de sodio.**

***b)* El carbono en forma de diamante es un sólido muy duro.**

***c)* El nitrógeno molecular presenta gran estabilidad química.**

***d)* El amoniaco es una sustancia polar.**

*a)* El punto de fusión de un compuesto aumenta con la energía reticular *U*; a igualdad de cargas y parámetros estructurales, la *U* será mayor cuanto menor sea la distancia interiónica. Esta es menor en el NaCl que en el NaBr, dado que el ion bromuro es mayor que el cloruro. Por ello, el punto de fusión del NaCl es mayor que el del NaBr.

*b)* Forma una estructura tridimensional de tipo red cristalina con los átomos unidos muy fuertemente entre sí.

*c)* Sus átomos se unen mediante un triple enlace (N≡N) y, por tanto, para que reaccionen es preciso romperlo, lo cual no resulta fácil, y de ahí su estabilidad química.

*d)* Está formado por tres enlaces N—H que son polares y presentan ángulos en el espacio de unos 106°, por lo que la suma vectorial de los tres no es cero, lo que conduce a una molécula polar.

**14. Indica qué tipo de fuerzas intermoleculares hay que vencer para conseguir: *a)* vaporizar agua; *b)* licuar azufre; *c)* vaporizar bromo.** PAU

*a)* Vaporizar agua: hay que romper los puentes de hidrógeno.

*b)* Licuar azufre: hay que romper fuerzas de Van der Waals tipo London.

*c)* Vaporizar bromo: hay que romper fuerzas de Van der Waals tipo London.

**15. ¿Cuáles de los siguientes compuestos presentan puente de hidrógeno y cuáles fuerzas de Van der Waals?: $NH_3$, $CH_4$, HF, $CH_3$—COOH, $H_2S$.** PAU

Puente de hidrógeno: $NH_3$, HF.

Van der Waals: $CH_4$, $H_2S$.

Ambas: $CH_3$—COOH (los átomos de oxígeno con los hidrógenos serán puente, mientras que el resto de interacciones serán Van der Waals).

## Cuestiones y problemas

**1. Indica la estructura electrónica de los elementos de números atómicos 11, 12, 13 y 15. Comenta la naturaleza de los enlaces que darían estos elementos con el de número atómico 17.** PAU

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

B (Z = 12) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$

C (Z = 13) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$

D (Z = 15) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$

E (Z = 17) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$

El enlace de A con E sería de tipo iónico, dado que al primero le basta con ceder su electrón para alcanzar configuración estable al segundo, que también la alcanzaría así. Además, su diferencia de electronegatividades, dado que A es alcalino y E halógeno, determina que sus enlaces serían de tipo iónico.

El enlace de B con E cumple las mismas características que el anterior, por lo que el razonamiento sería el mismo; solo que el elemento B es un alcalinotérreo y cedería 2 electrones a 2 átomos de E.

El enlace de C con E sería de tipo covalente, dado que compartirían sus electrones para alcanzar configuración estable, pero manteniendo un cierto grado de polaridad dada la diferencia de electronegatividades entre ellos, dado que C es térreo y E halógeno, lo que incorporaría un cierto grado de ionicidad al enlace.

El enlace de D con E sería de tipo covalente, dado que compartirían sus electrones para alcanzar configuración estable, pero manteniendo un cierto grado de polaridad dada la diferencia de electronegatividades entre ellos, ya que D es nitrogenoideo y E halógeno, lo que incorporaría un cierto grado de ionicidad al enlace.

**2. Explica, basándote en el concepto de energía reticular, la variación observada en los puntos de fusión de los siguientes compuestos iónicos: fluoruro sódico (992 °C), cloruro sódico (800 °C), bromuro sódico (755 °C) y yoduro sódico (651 °C).** PAU

Dado que la energía reticular se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$U = -\,K \cdot \frac{Z_1\, Z_2\, e^2\, N_A\, M}{d_0}\,(1 - 1/n)$$

A mayor temperatura de fusión, debe ser mayor la energía del retículo cristalino.

Para los haluros de sodio, las cargas iónicas son iguales (+1 y −1), y la constante de Madelung así como el factor de compresibilidad son muy similares.

La distancia interiónica es la clave; cuanto mayor sea, menor será la *U*. Esto ocurre al ir pasando de fluoruro a cloruro, bromuro y yoduro: aumenta $d_0$ y por ello disminuye *U* y la temperatura de fusión con ella.

**3. Coloca razonadamente las sustancias dadas en cada apartado en orden creciente de la propiedad que se indica:** PAU

***a)* Energía de red de CaO, SrO, MgO.**

***b)* Punto de fusión de LiCl, LiI, LiBr.**

*a)* La energía de red es mayor cuanto mayores sean las cargas de los iones y menores sus distancias internucleares; por tanto, dado que las cargas no afectan la ordenación porque son iguales en los tres casos, la energía de red aumentará (en valor absoluto): SrO < CaO < MgO.

*b)* En el caso del punto de fusión pasa algo parecido, porque para fundir un cuerpo iónico es preciso romper los enlaces que mantienen unidos a los iones en la red, por lo que a mayor valor de energía reticular mayor será la energía que habrá que comunicarles y, por tanto, mayor será el punto de fusión. Siguiendo el mismo razonamiento anterior respecto de cargas iónicas y distancias internucleares, tendremos que los puntos de fusión irán aumentando así: LiI < LiBr < LiCl.

**4. A partir de las estructuras electrónicas de los elementos X, Y, Z:** PAU

**X: $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$; Y: $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$; Z: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$**

**justifica la veracidad o la falsedad de las siguientes afirmaciones:**

***a)* Todos los elementos son muy electronegativos.**

***b)* Z forma con X un compuesto covalente de fórmula $ZX_2$.**

***c)* X podría formar un compuesto predominantemente covalente con Y, de fórmula $YX_2$.**

*a)* Incorrecta. Solo X e Y lo son porque tienen 7 y 6 electrones, respectivamente, en su última capa y, por tanto, mucha tendencia a completar su octeto.

*b)* Correcto. X necesita 1 electrón para completar su octeto, mientras que Z debe perder 2 con el mismo fin; por ello, dos átomos de X captarán esos 2 electrones, quedando la sustancia como $ZX_2$.

*c)* Correcto. Igual que decíamos antes, X necesita un electrón para completar su octeto, mientras que Y necesita 2 electrones. En ese caso, ambos compartirán electrones, enlace covalente, y serán, por tanto, dos átomos de X los que se impliquen con uno de *Y*, quedando la sustancia como $X_2Y$.

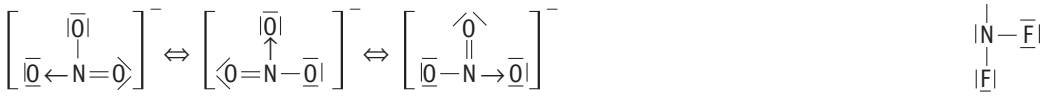
**5. Se han medido las distancias entre el nitrógeno y los oxígenos del ion nitrito $(NO_2)^-$, observándose que son iguales. ¿Qué estructura de Lewis describe adecuadamente este ion?**

Para conocer la estructura de Lewis del ion $NO_3^-$ seguiremos el procedimiento habitual:

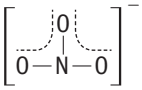
| Elemento | Estructura electrónica | Electrones valencia | Capacidad capa valencia |
|---|---|---|---|
| N | $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ | 5 | 8 |
| O | $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ | 6 | 8 |

- Electrones de valencia disponibles: A = 5 + 6 · 3 + 1 = 24.
- Capacidad total de la capa de valencia: N = 8 + 8 · 3 = 32.
- Electrones compartidos: S = N − A = 32 − 24 = 8 (cuatro enlaces).
- Electrones solitarios: A − S = 24 − 8 = 16 (ocho pares).

Ahora distribuiremos los electrones adecuadamente sobre los átomos:



Por lo que la estructura real del ion será un híbrido de resonancia entre las tres anteriormente propuestas, es decir:



Los pares electrónicos no se representan porque oscilan entre los oxígenos debido al enlace π deslocalizado por la molécula.

**6. Empleando la tabla de electronegatividades de la Unidad anterior, ordena, según su polaridad, los enlaces siguientes: H—F, H—S, H—O, H—N, H—C, C—O, C—Cl, Cl—F, N—O.**

PAU

| Enlace | H—F | H—S | H—O | H—N | H—C | C—O | C—Cl | Cl—F | N—O |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Diferencia electronegatividad* | 1,9 | 0,4 | 1,4 | 0,9 | 0,4 | 1,0 | 0,5 | 1,0 | 0,5 |

H—F > H—O > C—O=Cl—F > H—N > C—Cl=N—O >
> H—S=H—C

**7. Se sabe que la molécula de $BI_3$ es apolar. Explica la hibridación esperada para el átomo central.**

La molécula de $BI_3$ tendrá hibridación $sp^2$ dado que el boro tiene estructura electrónica $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$. Por tanto, sus tres orbitales híbridos tendrán geometría plana triangular con ángulos de 120°, lo que hará que se anulen entre sí, y la molécula será apolar según sabemos experimentalmente.

**8. Responde, razonadamente:**

PAU

**Escribe la estructura de Lewis para las moléculas $NF_3$ y $CF_4$.**

***a)* Dibuja la geometría de cada molécula según la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia.**

***b)* Razona acerca de la polaridad de ambas moléculas.**

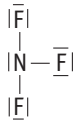
$NF_3$

| Elemento | Estructura | Electrones valencia | Capacidad capa valencia |
|---|---|---|---|
| N | $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ | 5 | 8 |
| F | $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$ | 7 | 8 |

Electrones de valencia disponibles: $A = 5 + 3 \cdot 7 = 26$.

- Capacidad total de la capa de valencia: $N = 8 + 3 \cdot 8 = 32$.
- Electrones compartidos: $S = N - A = 32 - 26 = 6$ (tres enlaces).
- Electrones solitarios: $A - S = 26 - 6 = 20$ (diez pares).

Ahora distribuiremos los electrones adecuadamente sobre los átomos:



Su geometría, según la TRPECV, será la de la molécula de tipo $AB_3P$, es decir, piramidal triangular por ser la que permite mayor alejamiento de los pares electrónicos. Pero la molécula será polar porque no se compensan los tres enlaces polares N—F entre sí.

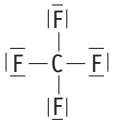
$CF_4$

| Elemento | Estructura | Electrones valencia | Capacidad capa valencia |
|---|---|---|---|
| C | $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ | 4 | 8 |
| F | $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$ | 7 | 8 |

Electrones de valencia disponibles: $A = 4 + 4 \cdot 7 = 32$.

- Capacidad total de la capa de valencia: $N = 8 + 8 \cdot 4 = 40$.
- Electrones compartidos: $S = N - A = 40 - 32 = 8$ (cuatro enlaces).
- Electrones solitarios: $A - S = 32 - 8 = 24$ (doce pares).

Ahora distribuiremos los electrones adecuadamente sobre los átomos:



Su geometría, según la TRPECV, será la de la molécula de tipo $AB_4$, es decir, la tetraédrica por ser la que permite mayor alejamiento de los pares electrónicos. Pero la molécula será apolar porque se compensan los cuatro enlaces polares C—F entre sí.

**9. En función del tipo de enlace, explica por qué:**

PAU

***a)* El $NH_3$ tiene un punto de ebullición más alto que el $CH_4$.**

***b)* El KCl tiene un punto de fusión mayor que el $Cl_2$.**

***c)* El $CH_4$ es insoluble en agua y el KCl es soluble.**

*a)* El $NH_3$ tiene un punto de ebullición más alto que el $CH_4$, puesto que las moléculas de amoniaco son polares, por lo que mantienen atracciones intermoleculares entre ellas, cosa que no ocurre con las moléculas de metano apolares, de modo que hay que dar un mayor aporte energético para conseguir pasar al estado gaseoso a las moléculas de $NH_3$.

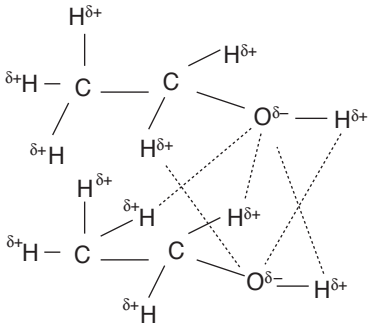
*b)* El KCl tiene un punto de fusión mayor que el $Cl_2$ porque se trata de un compuesto iónico con enlaces electrostáticos muy fuertes, que para romperlos necesita un mayor aporte energético que el necesario para que la molécula covalente apolar de $Cl_2$ pase al estado de vapor.

*c)* El $CH_4$ es insoluble en agua y el KCl es soluble, porque el segundo es un compuesto iónico susceptible de ser solvatado por las moléculas polares de agua y con ello disuelto, mientras que el primero es una molécula apolar indiferente a los dipolos acuosos.

**10. Dibuja un esquema para la formación de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de alcohol etílico:**

PAU

**($CH_3—CH_2OH$)**



**11. Justifica las siguientes afirmaciones.**

PAU

***a)*** **A 25 °C y 1 atm, el agua es un líquido y el sulfuro de hidrógeno es un gas.**

***b)*** **El etanol es soluble en agua y el etano no.**

***c)*** **En condiciones normales, flúor y cloro son gases, el bromo es líquido y el yodo sólido.**

*a)* A 25º C y 1 atm, el agua es un líquido y el sulfuro de hidrógeno es un gas. Esto es debido a que las moléculas de agua sufren interacciones dipolares entre sí por puente de hidrógeno mayores que las de Van der Waals que tienen las moléculas de $H_2S$, por lo que a esa temperatura el agua permanece líquida, mientras que el sulfuro de hidrógeno se encuentra en estado gaseoso porque sus moléculas han acumulado suficiente energía como para actuar de forma independiente unas de otras.

*b)* El etanol es soluble en agua y el etano no. Esto es debido a que las moléculas de etanol tienen dipolos que interaccionan con los del agua provocando su disolución, mientras que la molécula de etano es apolar.

*c)* En condiciones normales, flúor y cloro son gases, el bromo es líquido y el yodo sólido. Esto es debido al aumento de masa molecular que se produce del primero al último: cuanto mayor es la masa molecular, mayor es la energía que hay que suministrar para que las moléculas escapen del líquido y pasen al estado de vapor.

**12. Explica la diferencia entre las propiedades físicas del aluminio, del dióxido de azufre y del bromuro de potasio a partir de los enlaces de cada uno.**

El aluminio tiene sus átomos unidos por enlace metálico, por lo que se presentará en forma de red relativamente dura, con brillo metálico, deformable y capacidad conductora muy acusada; no se disolverá en agua.

El dióxido de azufre tiene sus átomos unidos por enlaces covalentes, con lo que será molecular con bajo punto de fusión y de ebullición; en este caso es gaseoso, sin capacidad conductora, y es soluble en disolventes apolares.

El bromuro de potasio tiene sus átomos unidos mediante enlace iónico, con lo que se presenta en forma de red, es duro, con altos puntos de fusión y ebullición, no conductor y soluble en disolventes polares, en donde además conduce la corriente eléctrica al estar disuelto.

**13. Explica en cuáles de las siguientes sustancias podemos hablar de la existencia de moléculas y en cuáles de la existencia de iones: LiCl , $MgF_2$, $CO_2$, HF, $H_2O$, $NH_3$, Al, Mg, $CH_4$.**

PAU

Existirán como moléculas aquellas sustancias que sean de tipo covalente: $CO_2$, HF, $H_2O$, $NH_3$, $CH_4$.

Existirán iones en aquellas sustancias que sean de tipo iónico y en las metálicas: LiCl, $MgF_2$, Al, Mg.

**14. Dadas las sustancias siguientes: cloro, sodio, diamante y bromuro de cesio, explica razonadamente:**

PAU

***a)*** **Estado físico de cada sustancia, en condiciones estándar.**

***b)*** **Enlace que presentan.**

***c)*** **Su conductividad eléctrica.**

***d)*** **Su solubilidad en agua.**

*a)* y *b)*

El cloro ($Cl_2$), que es una molécula de tipo covalente, se presenta en estado gaseoso.

El sodio está formado por átomos unidos por enlace metálico y su estado es sólido.

El diamante es una sustancia covalente macromolecular en la que los átomos de carbono que lo integran forman redes tridimensionales muy estructuradas; su estado es, por tanto, sólido.

El bromuro de cesio (CsBr) es una sustancia iónica y su estado es sólido.

*c)* La conductividad eléctrica se dará en aquellas que tengan los electrones lo suficientemente móviles como para que puedan desplazarse al aplicar una diferencia de potencial.

Ocurrirá en el sodio, pues los electrones están prácticamente libres en la red metálica, y en el bromuro de cesio disuelto, pues se forman iones que pueden desplazarse por la acción de un potencial.

Tanto el diamante como el cloro mantienen fuertemente fijados sus electrones, por lo que no son conductores eléctricos.

*d)* Serán solubles aquellas sustancias que puedan interaccionar de manera eficaz con los dipolos del agua.

Deben disponer de cargas eléctricas netas a niveles atómicos tales que sus fuerzas de atracción mutuas sean menores que las que ejerza el agua con ellas. Si esto es así, el agua las rodeará, proceso que se denomina solvatación, y las sacará de su red, es decir, las disolverá.

Ocurrirá solo con el bromuro de cesio, que contiene los iones $Br^-$ y $Cs^+$.

Las interacciones entre los electrones y los núcleos metálicos de sodio son tan elevadas que el agua no puede separarlas.

En las sustancias cloro y diamante no existen cargas netas que puedan interaccionar con las moléculas de agua, por lo que tampoco se disolverán.

**15. Considerando las sustancias $Br_2$, $SiO_2$, Fe, HF y NaBr, justifica en función de sus enlaces:** PAU

***a)* Si son o no solubles en agua.**

***b)* Si conducen la corriente eléctrica a temperatura ambiente.**

*a)* Solubles en agua serán: HF y NaBr, porque el primero es un covalente muy polar y el segundo una sustancia iónica.

*b)* Conducirá la corriente eléctrica: el Fe, porque tiene enlace metálico que permite a sus electrones moverse más o menos libremente por la red cuando se le aplica una diferencia de potencial.

**16. Explica si son ciertas o no las siguientes afirmaciones:**

***a)* El retículo cristalino de los metales solo consta de iones positivos y negativos.**

***b)* Los electrones de valencia de los metales no pertenecen a átomos fijos.**

***c)* Cuando la banda de valencia de un metal está llena es cuando se comporta como un aislante.**

*a)* Falso. El retículo cristalino de los metales consta de iones positivos y electrones mezclados libremente con ellos.

*b)* Cierto, están deslocalizados por la red cristalina.

*c)* Falso. Es cuando la banda de valencia está llena y, al mismo tiempo, la de conducción se halla tan alejada que la energía que habría que transmitir a los electrones para que la alcanzasen destruiría el metal.

**17. Indica, justificándolo, si son ciertas o falsas:** PAU

***a)* En las moléculas de $BH_3$ y $NH_3$, los ángulos de enlace son iguales.**

***b)* El NaCl presenta mayor carácter iónico que el NaI.**

***c)* En una red de un sólido metálico puede haber tanto cationes como aniones.**

*a)* En las moléculas de $BH_3$ y $NH_3$, los ángulos de enlace no son iguales, puesto que se trata de dos moléculas cuya estructura espacial es diferente; mientras que la primera es plana trigonal (ángulos de 120°), la segunda es piramidal triangular con ángulos un poco menores de 109° (en realidad son de 106,7°). El N tiene un par electrónico no compartido que «ocupa» una de las cuatro direcciones de los vértices de un tetraedro.

*b)* Es cierto, puesto que la diferencia de electronegatividades es mayor entre Na y Cl (2,1) que entre Na y I (1,6).

*c)* No es cierto, puesto que en las redes metálicas existen solo átomos metálicos cuyos electrones son comunes a toda la red, manteniendo iones positivos inmersos en la nube de electrones deslocalizados.

**18. ¿Qué tipo de enlace debe romperse para: disolver cloruro de calcio en agua, fundir aluminio, vaporizar bromo, fundir oro, disolver sal en agua, vaporizar agua?** PAU

Para disolver el cloruro de calcio se deben romper enlaces iónicos.

Para fundir el aluminio se deben romper enlaces metálicos.

Para vaporizar el bromo se deben romper fuerzas intermoleculares tipo London.

Para fundir oro se deben romper el enlace metálico.

Para disolver la sal en agua se deben romper enlaces iónicos.

Para vaporizar agua se deben romper fuerzas intermoleculares tipo puente de hidrógeno.

## Para profundizar

**19. Calcula la energía reticular del sulfuro de magnesio sabiendo que la distancia interiónica en el cristal es 2,59 Å, la constante de Madelung vale 1,7476 y el coeficiente de Born, en este caso, vale 9.**

$$U = -K \cdot \frac{Z_1 Z_2 e^2 N_A M}{d_0} (1 - 1/n) =$$

$$= -\frac{2 \cdot 2 \cdot (1{,}6 \cdot 10^{-19}\ C)^2 \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23}\ mol^{-1} \cdot 1{,}7476 \cdot (1 - 1/9)}{2{,}59 \cdot 10^{-10}\ m} \cdot K$$

$$U = -3{,}7 \cdot 10^{-4}\ C^2\ m^{-1}\ mol^{-1} \cdot 9 \cdot 10^9\ N\ m^2\ C^{-2} =$$
$$= -3\ 328{,}7 \cdot 10^3\ J\ mol^{-1} = -3\ 328{,}7\ kJ\ mol^{-1}$$

(Es preciso multiplicar el resultado de *U* por la constante de Coulomb en el vacío, a fin de obtener unidades energéticas coherentes.)

**20. Calcula la energía reticular del MgO sabiendo que:** PAU

**Q formación del MgO = $-602{,}0$ kJ mol$^{-1}$**

**Q sublimación del Mg = 146,1 kJ mol$^{-1}$**

**E disociación del $O_2$ = 498,2 kJ mol$^{-1}$**

**E primera ionización del Mg = 736,3 kJ mol$^{-1}$**

**E segunda ionización del Mg = 1 447,9 kJ mol$^{-1}$**

**E electroafinidad primera del O = $-141{,}2$ kJ mol$^{-1}$**

**E electroafinidad segunda del O = $-791{,}0$ kJ mol$^{-1}$**

En primer lugar, escribimos la reacción macroscópica de formación que tiene lugar:

$$1/2\ O_2\ (g) + Mg\ (s) \rightarrow MgO\ (s) \qquad Q_{reacción}$$

La primera etapa a considerar es la sublimación del magnesio: $Mg\ (s) \rightarrow Mg\ (g) \qquad E_{sublimación}$

El magnesio cederá dos electrones para quedar con estructura estable $s^2p^6$ mediante dos etapas de ionización sucesivas:

$Mg\ (g) - 1e^- \rightarrow Mg^{1+}\ (g) \qquad 1.^a\ E_{ionización}$

$Mg^{1+}\ (g) - 1\ e^- \rightarrow Mg^{2+}\ (g) \qquad 2.^a\ E_{ionización}$

Las siguientes etapas tendrían que ver con la disociación y posterior ionización del oxígeno:

$1/2\ O_2\ (g) \rightarrow O\ (g) \qquad 1/2\ E_{disociación}$

$O\ (g) + 1\ e^- \rightarrow O^- \qquad 1.^a\ E_{electroafinidad}$

$O^-\ (g) + 1\ e^- \rightarrow O^{2-} \qquad 2.^a\ E_{electroafinidad}$

Por último, la etapa de formación del cristal:

$O^{2-} + Mg^{2+} \rightarrow MgO\ (s)\ U$

Sumando las ecuaciones anteriores observamos que se obtiene la reacción macroscópica de formación del fluoruro de calcio; por tanto, podemos escribir que:

$$Q_{reacción} = E_{sublimación} + 1.^a\ E_{ionización} + 2.^a\ E_{ionización} + 1/2\ E_{disociación} + 1.^a\ E_{electroafinidad} + 2.^a\ E_{electroafinidad} + U$$

Despejando, queda:

$$U = Q_{reac} - E_{sub} - 1.^a\ E_{ioniz} - 2.^a\ E_{ioniz} - 1/2\ E_{dis} - 1.^a\ E_{electro} - 2.^a\ E_{electro} = -602{,}0\ \text{kJ mol}^{-1} - 146{,}1\ \text{kJ mol}^{-1} - 736{,}3\ \text{kJ mol}^{-1} - 1\,447{,}9\ \text{kJ mol}^{-1} - 1/2\ 498{,}2\ \text{kJ mol}^{-1} - (-141{,}2\ \text{kJ mol}^{-1}) - (-791{,}0\ \text{kJ mol}^{-1})$$

y de ahí: $U = -2\,249{,}2\ \text{kJ mol}^{-1}$

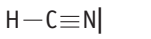
**21. Escribe las estructuras de Lewis de las siguientes sustancias: HCN, $HNO_3$ y $(SiO_4)^{-4}$.** PAU

Para el HCN tendremos:

| Elemento | Estructura electrónica | Electrones de valencia | Capacidad de la capa valencia |
|---|---|---|---|
| C | $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ | 4 | 8 |
| N | $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ | 5 | 8 |
| H | $1s^1$ | 1 | 2 |

- Electrones de valencia disponibles: $A = 4 + 5 + 1 = 10$.
- Capacidad total de la capa de valencia: $N = 8 \cdot 2 + 2 = 18$.
- Electrones compartidos: $S = N - A = 18 - 10 = 8$ (cuatro enlaces).
- Electrones solitarios: $A - S = 10 - 8 = 2$ (un par).

Ahora distribuiremos los electrones adecuadamente sobre los átomos:

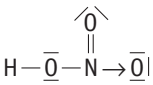


Para la sustancia $HNO_3$ tendremos:

| Elemento | Estructura electrónica | Electrones de valencia | Capacidad de la capa valencia |
|---|---|---|---|
| N | $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ | 5 | 8 |
| O | $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ | 6 | 8 |
| H | $1s^1$ | 1 | 2 |

- Electrones de valencia disponibles: $A = 5 + 6 \cdot 3 + 1 = 24$.
- Capacidad total de la capa de valencia: $N = 8 + 8 \cdot 3 + 2 = 34$.
- Electrones compartidos: $S = N - A = 34 - 24 = 10$ (cinco enlaces).
- Electrones solitarios: $A - S = 24 - 10 = 14$ (siete pares).

Ahora distribuiremos los electrones adecuadamente sobre los átomos:

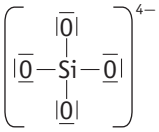


Para la especie $(SiO_4)^{4-}$ tendremos:

| Elemento | Estructura electrónica | Electrones de valencia | Capacidad de la capa valencia |
|---|---|---|---|
| Si | $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^2$ | 4 | 8 |
| O | $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ | 6 | 8 |

- Electrones de valencia disponibles: $A = 4 + 6 \cdot 4 + 4 = 32$.
- Capacidad total de la capa de valencia: $N = 8 + 8 \cdot 4 = 40$.
- Electrones compartidos: $S = N - A = 40 - 32 = 8$ (cuatro enlaces).
- Electrones solitarios: $A - S = 32 - 8 = 24$ (doce pares).

Ahora distribuiremos los electrones adecuadamente sobre los átomos:



**22. En las siguientes parejas de moléculas, una de ellas es polar y la otra no polar:** PAU

**HI, $I_2$ $NH_3$, $BF_3$ $H_2O$, $BeCl_2$**

***a)* Explica razonadamente la geometría de estas moléculas.**

***b)* Indica razonadamente en cada pareja cuál es la molécula polar y cuál la no polar.**

HI, $I_2$. Ambas son moléculas lineales, pero HI es polar por estar formada por dos átomos de distinta electronegatividad.

$NH_3$, $BF_3$. La primera es piramidal, mientras que la segunda es trigonal plana: la primera es polar porque los enlaces polares N—H no se compensan entre sí, cosa que ocurre en la otra molécula que es apolar, dadas sus esructuras espaciales.

$H_2O$, $BeCl_2$. La primera es angular, mientras que la segunda es lineal debido a la existencia de dos pares electrónicos sobre el oxígeno del agua, cosa de la que carece el berilio. La primera es apolar, porque las polaridades de los enlaces O—H se suman dada su geometría, mientras que en el segundo caso se anulan dando apolaridad.

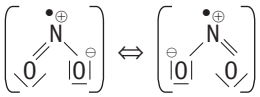
**23. Dibuja las estructuras de Lewis de las siguientes moléculas: $NO_2$, $SO_2$ y $SO_3$. Escribe las diferentes formas posibles para las moléculas en las que se dé el fenómeno de resonancia.** PAU

Molécula de $NO_2$:

| Elemento | Estructura electrónica | Electrones de valencia | Capacidad de la capa valencia |
|---|---|---|---|
| N | $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ | 5 | 8 |
| O | $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ | 6 | 8 |

- Electrones de valencia disponibles: $A = 6 \cdot 2 + 5 = 17$.
- Capacidad total de la capa de valencia: $N = 8 \cdot 3 = 24$.
- Electrones compartidos: $S = N - A = 24 - 17 = 7$ (tres enlaces y un electrón libre).

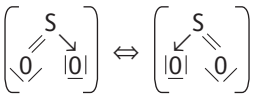
- Electrones solitarios: A − S = 17 − 7 = 10 (cinco pares).



Molécula de $SO_2$:

| Elemento | Estructura electrónica | Electrones de valencia | Capacidad de la capa valencia |
|---|---|---|---|
| S | $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$ | 6 | 8 |
| O | $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ | 6 | 8 |

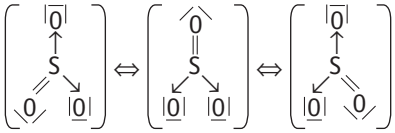
- Electrones de valencia disponibles: A = 6 · 3 = 18.
- Capacidad total de la capa de valencia: N = 8 · 3 = 24.
- Electrones compartidos: S = N − A = 24 − 18 = 6 (tres enlaces).
- Electrones solitarios: A − S = 18 − 6 = 12 (seis pares).



Molécula de $SO_3$:

| Elemento | Estructura electrónica | Electrones de valencia | Capacidad de la capa valencia |
|---|---|---|---|
| S | $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$ | 6 | 8 |
| O | $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ | 6 | 8 |

- Electrones de valencia disponibles: A = 6 · 4 = 24.
- Capacidad total de la capa de valencia: N = 8 · 4 = 32.
- Electrones compartidos: S = N − A = 32 − 24 = 8 (cuatro enlaces).
- Electrones solitarios: A − S = 24 − 8 = 16 (ocho pares).



**24. Considera las moléculas $OF_2$, $BI_3$, $CBr_4$, $C_2H_2$:**

PAU

***a)* Escribe sus representaciones de Lewis.**

***b)* Indica razonadamente sus geometrías moleculares utilizando la teoría de hibridación de orbitales, o bien la teoría de repulsión de pares electrónicos.**

***c)* Justifica cuáles son moléculas polares.**

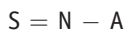
$OF_2$

| Elemento | Estructura electrónica | Electrones de valencia | Capacidad de la capa valencia |
|---|---|---|---|
| O | $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ | 6 | 8 |
| F | $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$ | 7 | 8 |

Electrones de valencia disponibles: A = 6 + 2 · 7 = 20.

- Capacidad total de la capa de valencia: N = 8 + 8 · 2 = 24.
- Electrones compartidos: S = N − A = 24 − 20 = 4 (dos enlaces).
- Electrones solitarios: A − S = 20 − 4 = 16 (ocho pares).

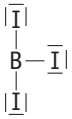
Ahora distribuiremos los electrones adecuadamente sobre los átomos:



Su geometría según la TRPECV será la de la molécula de tipo $AB_2P_2$, es decir angular por ser la que permite mayor alejamiento de los pares electrónicos. La molécula será polar porque se suman las polaridades de los enlaces O—F.

$BI_3$

Esta molécula es una excepción a la teoría de Lewis del octeto electrónico; se trata de una molécula con octeto incompleto y cuya distribución electrónica que no se puede conseguir con el método habitual. Se pueden colocar los electrones fácilmente recordando que el boro tiene tres electrones de valencia y el yodo siete:



Su geometría, según la TRPECV, será la de la molécula de tipo $AB_3$, es decir, trigonal plana con ángulos I—B—I de 120° por ser la que permite mayor alejamiento de los pares electrónicos. Pero la molécula será apolar porque se compensan los tres enlaces polares B—I entre sí.

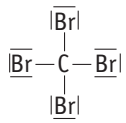
$CBr_4$

| Elemento | Estructura electrónica | Electrones de valencia | Capacidad de la capa valencia |
|---|---|---|---|
| C | $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ | 4 | 8 |
| Br | $[Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^5$ | 7 | 8 |

Electrones de valencia disponibles: A = 4 + 4 · 7 = 32.

- Capacidad total de la capa de valencia: N = 8 + 8 · 4 = 40.
- Electrones compartidos: S = N − A = 40 − 32 = 8 (cuatro enlaces).
- Electrones solitarios: A − S = 32 − 8 = 24 (doce pares).

Ahora distribuiremos los electrones adecuadamente sobre los átomos:



Su geometría según la TRPECV será la de la molécula de tipo $AB_4$, es decir, la tetraédrica por ser la que permite mayor alejamiento de los pares electrónicos. Pero la molécula será apolar porque se compensan los cuatro enlaces polares C—Br entre sí.

$C_2H_2$

| Elemento | Estructura electrónica | Electrones de valencia | Capacidad de la capa valencia |
|---|---|---|---|
| C | $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ | 4 | 8 |
| H | $1s^1$ | 1 | 2 |

Electrones de valencia disponibles: $A = 4 \cdot 2 + 1 \cdot 2 = 10$.

- Capacidad total de la capa de valencia: $N = 8 \cdot 2 + 2 \cdot 2 = 20$.
- Electrones compartidos: $S = N - A = 20 - 10 = 10$ (cinco enlaces).
- Electrones solitarios: $A - S = 10 - 10 = 0$.

Ahora distribuiremos los electrones adecuadamente sobre los átomos:

H—C≡C—H

Su geometría según la TRPECV será la de la molécula de tipo AB—BA, es decir lineal por ser la que permite mayor alejamiento de los pares electrónicos. Así la molécula será apolar.

También se podría explicar a través de la hibridación *sp* que presenta cada carbono, que mantiene dos orbitales *p* sin hibridar, cada uno con 1 $e^-$ desapareado para crear el triple enlace. Los carbonos presentarán cada uno un enlace s por solapamiento frontal entre los orbitales *sp* de ambos, así como otro enlace s cada uno por solapamiento con los orbitales 1*s* de los hidrógenos correspondientes; los dos orbitales *p* puros —que no sufrieron hibridación— de cada carbono constituirán sendos solapamientos laterales perpendiculares entre sí, produciéndose dos enlaces p que, junto con el s anterior, conforman el triple enlace. La orientación espacial será la lineal (ángulos de 180°).

**25. Calcula el porcentaje de carácter iónico de los enlaces H—Br y H—I a partir de los siguientes datos:**

**$\mu_{HBr} = 0{,}79$ D; $d_0$ (HBr) $= 1{,}40$ Å y $\mu_{HI} = 0{,}38$ D; $d_0$ (HI) $= 1{,}61$ Å.**

Sabemos que $\mu = qd_0$ y que $1D = 3{,}33 \cdot 10^{-30}$ C m, por lo que para el caso del H — Br tendremos:

$$q = \mu/d_0 = 0{,}79 \cdot 3{,}33 \cdot 10^{-30}\ \text{C m}/1{,}27 \cdot 10^{-10}\ \text{m} = 1{,}88 \cdot 10^{-20}\ \text{C}$$

$$\%\ \text{de carácter iónico} = \frac{\text{Carga observada en el dipolo}}{\text{Carga del electrón}} = \frac{1{,}88 \cdot 10^{-20}\ \text{C}}{1{,}60 \cdot 10^{-19}\ \text{C}} \cdot 100 = 11{,}8\,\%$$

Para el H—I tendremos:

$$q = \mu/d_0 = 0{,}38 \cdot 3{,}33 \cdot 10^{-30}\ \text{C m}/1{,}61 \cdot 10^{-10}\ \text{m} = 7{,}86 \cdot 10^{-21}\ \text{C}$$

$$\%\ \text{de carácter iónico} = \frac{\text{Carga observada en el dipolo}}{\text{Carga del electrón}} = \frac{7{,}86 \cdot 10^{-21}\ \text{C}}{1{,}60 \cdot 10^{-19}\ \text{C}} \cdot 100 = 4{,}9\,\%$$

**26. Explica la variación decreciente de momentos dipolares en los hidruros de los anfígenos al bajar en el grupo.** PAU

El momento dipolar de enlace es el producto de la carga de los dipolos por la distancia que los separa. El momento dipolar molecular es la suma de los dos momentos de enlace de cada molécula. En cada momento vemos que el factor $d_0$ aumenta así: H—O < H—S < H—Se < H—Te, mientras que el factor relativo a la carga dipolar disminuye así: H—O > H—S > H—Se > H — Te. Este último es predominante, lo que hace que los momentos dipolares disminuyan al bajar en el grupo.

**27. Sabiendo que el HF y el HCl poseen, respectivamente, un 41,3 % y un 17,5 % de carácter iónico, explica cuál de ellos tendrá menor momento dipolar.** PAU

El momento dipolar es el producto de la carga del dipolo por la distancia internuclear. A mayor carácter iónico, mayor es la carga dipolar, luego el HF tendrá mayores densidades de carga formando su dipolo en una relación de $41{,}3/17{,}5 = 2{,}36$ veces más. La distancia internuclear del HCl en ningún caso podría ser 2,36 veces mayor que la del HF (en la bibliografía se puede encontrar que dicha relación es 1,27 veces mayor para el HCl), por lo que el factor carga predominará sobre el de distancia; esto implica que el momento dipolar del HF será mayor que el del HCl.

**28. Dadas las siguientes moléculas: amoniaco, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y cloruro de hidrógeno, explica cuáles tendrán momento dipolar permanente, ordenándolas de mayor a menor. (Ángulos de enlace: $\widehat{HNH} = 108°$; $\widehat{OCO} = 180°$; $\widehat{HSH} = 92°$.)**

Tendrán momento dipolar permanente aquellas que tengan momentos de enlace que no se anulen entre sí, lo que sucede con el $CO_2$, pues presenta ángulos de enlace de 180°.

El momento molecular del amoniaco será la suma vectorial con ángulos de 108° de los tres momentos de enlace N—H que presenta. El del sulfuro de hidrógeno será la suma vectorial con ángulo de 92° de sus dos momentos de enlace S—H. El del HCl coincidirá con su momento de enlace. Como se trata de elementos cercanos en el SP, sus diferencias de electronegatividad y sus distancias internucleares con el hidrógeno no diferirán mucho, por lo que es de esperar que cuantos más momentos de enlace contribuyan mayor será el momento molecular y, por tanto, $\mu(NH_3) > \mu(H_2S) > \mu(HCl)$.

**29. Para las moléculas $SiF_4$ y $CH_3Cl$:** PAU

***a)* Escribe las estructuras de Lewis.**

***b)* Determina la geometría molecular utilizando la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia.**

***c)* Indica, justificando brevemente la respuesta, si se trata de moléculas polares.**

$SiF_4$

| Elemento | Estructura | Electrones de valencia | Capacidad de la capa valencia |
|---|---|---|---|
| Si | $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^2$ | 4 | 8 |
| F | $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$ | 7 | 8 |

Electrones de valencia disponibles: $A = 4 + 4 \cdot 7 = 32$.

- Capacidad total de la capa de valencia: $N = 8 + 8 \cdot 4 = 40$.
- Electrones compartidos: $S = N - A = 40 - 32 = 8$ (cuatro enlaces).
- Electrones solitarios: $A - S = 32 - 8 = 24$ (doce pares).

Ahora distribuiremos los electrones adecuadamente sobre los átomos:

Su geometría según la TRPECV será la de la molécula de tipo $AB_4$, es decir, la tetraédrica por ser la que permite mayor alejamiento de los pares electrónicos. Pero la molécula será apolar porque se compensan los cuatro enlaces polares Si—F entre sí.

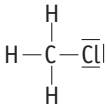
$CH_3Cl$

| Elemento | Estructura | Electrones de valencia | Capacidad de la capa valencia |
|---|---|---|---|
| C | $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ | 4 | 8 |
| H | $1s^1$ | 1 | 2 |
| Cl | $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$ | 7 | 8 |

Electrones de valencia disponibles: $A = 4 + 1 \cdot 3 + 7 = 14$.

- Capacidad total de la capa de valencia: $N = 8 + 3 \cdot 2 + 8 = 22$.
- Electrones compartidos: $S = N - A = 22 - 14 = 8$ (cuatro enlaces).
- Electrones solitarios: $A - S = 14 - 8 = 6$ (tres pares).

Ahora distribuiremos los electrones adecuadamente sobre los átomos:



Su geometría según la TRPECV será la de la molécula de tipo $AB_4$, es decir, la tetraédrica por ser la que permite mayor alejamiento de los pares electrónicos. Pero la molécula será polar porque no se pueden compensar los tres enlaces polares H—C y el también polar C—Cl, entre sí.

**30> Considera las siguientes moléculas: $H_2O$, HF, $H_2$, $CH_4$ y $NH_3$. Contesta justificadamente a cada una de las siguientes cuestiones:** PAU

***a)* ¿Cuál o cuáles son polares?**

***b)* ¿Cuál presenta el enlace con mayor contribución iónica y cuál covalente?**

***c)* ¿Cuál o cuáles pueden presentar enlace de hidrógeno?**

*a)* Polares serán $H_2O$, HF, y $NH_3$ porque contienen enlaces polares que no se compensan entre sí espacialmente (angular, lineal y piramidal triangular, respectivamente).

*b)* La contribución iónica será mayor a mayor diferencia de electronegatividades entre los átomos enlazados, y la covalente al revés, así que serán: HF y $H_2$, respectivamente.

*c)* Pueden presentar enlace de hidrógeno las moléculas $H_2O$, HF, y $NH_3$ porque en ellas se da un enlace entre el hidrógeno y un átomo muy electronegativo y pequeño (F, O, N). En estos casos, el elemento unido al hidrógeno atrae gran parte de la carga del enlace que los mantiene unidos dejando una fuerte densidad de carga positiva sobre el hidrógeno y negativa sobre sí mismo, lo que posibilita que las moléculas puedan unirse entre sí por mera atracción electrostática.

**31> Los puntos de ebullición del etano ($CH_3—CH_3$), del metano-oxi-metano ($CH_3—O—CH_3$), y del etanol ($CH_3—CH_2OH$) son, respectivamente, —88 °C, —25 °C y 78 °C. Explica razonadamente estas diferencias.** PAU

Las masas moleculares de estos compuestos son: etano (30 u), metano-oxi-metano (46 u) y etanol (46 u). Es de esperar que, a medida que aumente la masa molecular, sea mayor la energía que haya que aportar para producir un cambio de estado físico, lo que observamos en las dos primeras sustancias. El etanol, a pesar de tener una masa igual a la del metano-oxi-metano, presenta un punto de ebullición considerablemente mayor; esto solo puede ser debido a la existencia de fuerzas intermoleculares de cohesión que, en este caso, son de tipo puente de hidrógeno entre los oxígenos e hidrógenos de sus moléculas.

**32> Los valores de los puntos de ebullición de los halogenuros de hidrógeno son: HF (19,5 °C), HCl (—85 °C), HBr (—67 °C), HI (—35 °C). Explica la variación de estos valores en relación con la naturaleza de estas sustancias y la existencia de fuerzas intermoleculares de cohesión.** PAU

Es de esperar que a menor masa molecular, menor sea la temperatura de ebullición, lo que se cumple entre el HI > HBr > HCl, pero el HF, que es el de menor masa, presenta el mayor punto de ebullición. Esto solo puede deberse a la existencia de fuertes interacciones entre los dipolos moleculares existentes, y que en este caso son de tipo puente de hidrógeno.

**33> Dadas las siguientes sustancias: cloruro potásico, agua, cloro, sodio, amoniaco y dióxido de carbono, explica:** PAU

***a)* Tipo de enlace que presenta cada una.**

***b)* ¿Cuáles formarán moléculas y cuáles cristales?**

***c)* ¿Cuáles presentarán momentos dipolares de enlace, cuáles de molécula y cuáles fuerzas intermoleculares?**

*a)* KCl es iónico, pues la diferencia de las electronegatividades de sus átomos es mayor que 1,8 (es 2,2).

$H_2O$, $NH_3$ y $CO_2$ son covalentes, pues la diferencia de las electronegatividades de sus átomos es menor que 1,8 (1,4; 0,9 y 1,0, respectivamente).

$Cl_2$ es covalente puro, pues la diferencia de las electronegatividades de sus átomos es cero.

Na es metálico.

*b)* Moléculas: $H_2O$, $Cl_2$, $NH_3$, $CO_2$, pues son todos compuestos covalentes que no forman redes.

Cristales: KCl y Na, pues se trata de una sustancia iónica y otra metálica.

*c)* Momentos de enlace: $H_2O$, $NH_3$, $CO_2$, pues son moléculas formadas por átomos diferentes.

Momentos de molécula: $H_2O$, $NH_3$, pues la suma vectorial de sus momentos de enlace no es cero.

Fuerzas intermoleculares: $H_2O$, $Cl_2$ (de London), $NH_3$, $CO_2$, pues tienen dipolos permanentes o inducidos (caso del $Cl_2$).

## Nanotecnología Cuestiones

**1. Calcula cuántos virus caben en un nanotubo de 1 nm de ancho:**

***a)* 10.** ***b)* 100.**

***c)* 1.** ***d)* Ninguno, porque el virus es mayor.**

La *d),* porque el virus es de mayor tamaño (100 nm).

**2> La Nanotecnología estará presente en las siguientes ramas de la Ciencia:**

***a)* Medicina y Robótica. *b)* Medicina, Quimica, Informática y Robótica. *c)* Informática solo. *d)* En las cuatro anteriores y en muchas más.**

La *d),* ya que además estará presente en Tecnología, Electrónica, Mecánica, etc.

## Actividades

**1. Describe tres ejemplos de sistemas abiertos, cerrados y aislados.**

Pregunta abierta, pero hay que tener en cuenta que:

– En el sistema abierto, los procesos se realizan en condiciones ambientales y, por tanto, son válidos la combustión de un papel o de una cerilla, la oxidación del hierro, la evaporación del agua, etc.

– En los sistemas cerrados, es válido cualquier proceso que se realice en un recipiente cerrado para que no haya intercambio de materia con el exterior. Serían válidos la formación de amoniaco a partir de hidrógeno y nitrógeno, la descomposición de pentacloruro de fósforo en tricloruro y cloro, etc.

También serían válidas reacciones en recipientes abiertos entre sustancias líquidas o sólidas, como la neutralización de ácido clorhídrico con hidróxido sodico, etc.

– En los sistemas aislados, al no haber intercambio de calor con el exterior, forzosamente se deben realizar en un calorímetro: enfriamiento de un metal caliente en agua, disoluciones de distintas sales, etc.

**2. ¿Por qué no se pueden conocer las propiedades microscópicas de un sistema químico? ¿Qué recursos tiene el investigador para conocer el estado de un sistema?**

Porque es prácticamente imposible determinar la posición, la velocidad, la energía, etc., de los miles de millones de partículas que hay en cualquier sistema químico. Por eso, el recurso más habitual es medir algunas propiedades macroscópicas que informan sobre el estado del sistema en su conjunto y no de las partículas concretas.

**3. Expresa con tus palabras qué se entiende por variables termodinámicas, y cuándo estas se consideran funciones de estado.**

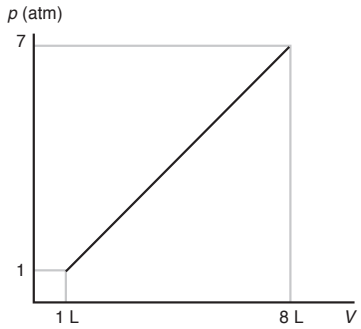
Se denominan variables termodinámicas a aquellas que informan sobre las características macroscópicas de un sistema material en su conjunto: temperatura, densidad, pH, masa, volumen, etc.

Dentro de estas variables, se consideran funciones de estado aquellas magnitudes cuyo valor depende exclusivamente de la situación del sistema en cada momento, de manera que la variación de una función de estado depende únicamente de las situaciones final e inicial y no del proceso que haya sufrido el sistema en ese intervalo.

**4. Halla el trabajo que se efectúa cuando un mol de un gas realiza los siguientes procesos termodinámicos:**

En todos los casos, el área subtendida entre la representación gráfica y el eje de abscisas equivale al trabajo realizado *por* o *sobre* el sistema, ya que esa área equivale al producto de presión por volumen, que es la manera más habitual de expresar el trabajo en termodinámica. Según eso:

*a)*



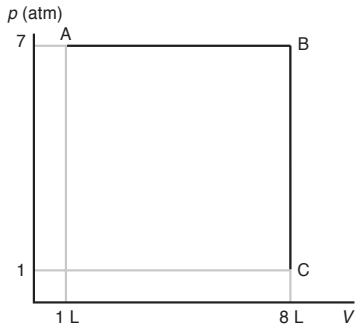

El área equivale a la de un trapecio:

$$S = \frac{B + b}{2} \cdot h \Rightarrow W = \frac{7 + 1}{2} \text{ atm} \cdot 7 \text{ L}; W = 28 \text{ atm L}$$

$$W = 28 \text{ atm L} \cdot \frac{101{,}3 \text{ J}}{\text{atm} \cdot \text{L}} = 2{,}84 \cdot 10^3 \text{ J} \Rightarrow \text{W} = -2{,}84 \text{ kJ}$$

El valor de este trabajo se considera negativo, ya que es un trabajo de expansión que el sistema realiza a costa de su energía interna.

*b)*



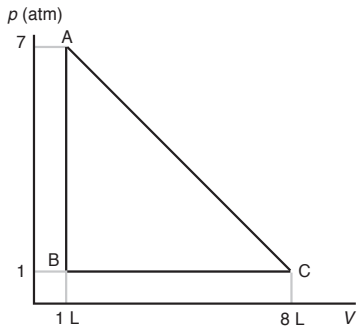

En este caso, el área equivale a la de un rectángulo:

$$S = b \cdot h \Rightarrow W = 7 \text{ L} \cdot 7 \text{ atm}; W = 49 \text{ atm L}$$

$$W = 49 \text{ atm L} \cdot \frac{101{,}3 \text{ J}}{\text{atm} \cdot \text{L}} = 4{,}96 \cdot 10^3 \text{ J} \Rightarrow W = -4{,}96 \text{ kJ}$$

El valor del trabajo también se considera negativo, ya que es un trabajo de expansión que el sistema realiza a costa de su energía interna.

*c)*




En este caso, el trabajo equivale al área del triángulo ABC.

$$S = \frac{b \cdot h}{2} \Leftrightarrow W = \frac{7 \text{ L} \cdot 6 \text{ atm}}{2}; \text{ W} = 21 \text{ atm L}$$

$$W = 21 \text{ atm L} \cdot \frac{101{,}3 \text{ J}}{\text{atm} \cdot \text{L}} = 2{,}13 \cdot 10^3 \text{ J} \Leftrightarrow W = 2{,}13 \text{ kJ}$$

El trabajo se considera positivo, ya que es mayor (en valor absoluto) el valor positivo del trabajo de compresión (tramo CA) que

el valor negativo del trabajo de expansión (tramo BC); como en el tramo AB no se realiza trabajo ($\Delta V = 0$), la diferencia entre ambos valores será positiva.

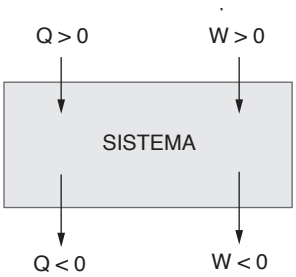
**5. Determina la variación de energía interna que sufre un sistema cuando:**

***a)*** **Realiza un trabajo de 600 J y cede 40 calorías al entorno.**

***b)*** **Absorbe 300 calorías del entorno y se realiza un trabajo de compresión de 5 kJ.**

***c)*** **Se comprimen 200 cm³ a una presión constante de 1,4 atm.**

Sabemos que: $\Delta U = Q + W$, y siguiendo el criterio de signos propuesto:




*a)* $W = -600$ J; $Q = -40$ cal $\cdot$ 4,18 J/cal $= -167{,}2$ J

$\Delta U = (-167{,}2)$ J $+ (-600)$ J; $\Delta U = -767{,}2$ J

*b)* $Q = 300$ cal $\cdot$ 4,18 J/cal $= 1\,254$ J; $W = 5\,000$ J

$\Delta U = 1\,254$ J $+ 5\,000$ J; $\Delta U = 6\,254$ J

*c)* $W = p\Delta V$; $W = 1{,}4$ atm $\cdot$ 0,2 L $=$

$= 0{,}28$ atm L $\cdot$ 101,3 J/atm L $= 28{,}34$ J

$\Delta U = 28{,}34$ J

**6. Contesta razonadamente a las siguientes preguntas:**

***a)*** **Un sistema realiza un trabajo sin que se le comunique calor. ¿Podrá hacerlo de manera indefinida?**

***b)*** **Cuando un sistema se expansiona sin intercambio de calor, ¿su energía interna aumenta?**

***c)*** **En los procesos isotérmicos, ¿qué relación existe entre el calor y el trabajo que el sistema intercambia con el entorno?**

***d)*** **En los procesos a volumen constante, ¿es inviable una reacción exotérmica?**

***e)*** **En los procesos isobáricos ¿un aumento en el volumen del sistema indica que el proceso es endotérmico?**

*a)* No; ya que antes o después se terminará la energía interna del sistema.

*b)* No; el trabajo de expansión es negativo y, como no obtiene calor del entorno, su energía interna disminuirá.

*c)* Si la temperatura del sistema se mantiene constante, significa que la energía interna no se modifica; por tanto, el calor y el trabajo intercambiado con el entorno serán de igual magnitud, pero de signos opuestos. Según eso, cuando el trabajo es de expansión, recibirá calor del entorno; si es de compresión, cederá calor al entorno.

*d)* No es inviable; simplemente disminuye la energía interna del sistema, ya que el trabajo es nulo (al ser el volumen constante), y si el proceso es exotérmico el sistema cede calor.

*e)* Sí. Cuando el sistema recibe calor (proceso endotérmico), puede aumentar la temperatura del sistema, como en este caso, o puede aumentar el volumen del sistema si se mantiene la presión constante.

**7. Justifica la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:**

***a)*** **El calor de una reacción a volumen constante es siempre menor que el calor de una reacción a presión constante.**

***b)*** **En ciertas reacciones químicas, la variación de entalpía coincide con la variación de la energía interna.**

***c)*** **En la naturaleza, los procesos isóbaros son más frecuentes que los procesos isócoros.**

*a)* Falso. Que un calor sea mayor, menor o igual que el otro depende exclusivamente del trabajo de expansión o compresión que se da en el proceso, que a su vez está relacionado con la variación en el número de moles de las sustancias gaseosas que participan en la reacción.

De forma general: $Q_p = Q_V + \Delta nRT$

Como $R$ y $T$ siempre son valores positivos:

Si $\Delta n > 0 \rightarrow Q_p > Q_V$

Si $\Delta n < 0 \rightarrow Q_p < Q_V$

*b)* Verdadero. Cuando el número de sustancias gaseosas se mantiene constante en los reactivos y en los productos, $\Delta nRT = 0$ y por tanto: $Q_p = Q_V$. Es decir: $\Delta H = \Delta U$.

*c)* Verdadero, ya que podemos considerar que la presión atmosférica se mantiene constante mientras dura el proceso.

**8. La estequiometría de una hipotética reacción entre gases es: A + 3 B → 2 C. Si la reacción es exotérmica a presión constante, ¿a volumen constante se desprenderá más o menos calor? ¿Y si el compuesto B fuera líquido?**

En la ecuación entre gases A + 3 B → 2 C, la variación en el número de moles es:

$\Delta n = 2 - 4$; $\Delta n = -2$ moles en estado gaseoso.

Como $Q_p = Q_V + \Delta nRT$, al ser $\Delta n < 0$, se cumple que $Q_p < Q_V$ y, por tanto, se desprenderá menos calor a volumen constante.

Si la sustancia B fuera líquido, en ese caso $\Delta n = 2 - 1$; $\Delta n =$ $= 1$ mol en estado gaseoso.

Y, por tanto, $Q_p > Q_V$, lo que nos indica que se desprendería más calor a volumen constante.

**9. La reacción entre 1 g de cinc y ácido sulfúrico en exceso desprende 2 405 J en un recipiente abierto y 2 443 J en un recipiente cerrado. ¿A qué se debe esa diferencia?**

La reacción que tiene lugar es:



$$Zn\,(s) + H_2SO_4\,(l) \rightarrow ZnSO_4\,(s) + H_2\,(g)$$

En este caso, la variación en el número de moles de sustancias en estado gaseoso es $\Delta n = 1$ y, por tanto, $Q_p > Q_V$; de ahí que se desprenda más calor en un recipiente cerrado *($Q_V$)* que en un recipiente abierto *($Q_p$)*, ya que parte de la energía que se desprende en la reacción se utiliza en vencer la presión atmosférica cuando se desprende el hidrógeno molecular.

**10. A temperatura ambiente y presión atmosférica, la variación de entalpía en la combustión de la glucosa ($C_6H_{12}O_6$) es:**

$$\Delta H = -2\,800 \text{ kJ/mol}$$

**Calcula qué calor se desprende si se quema un gramo de glucosa a volumen constante.**

La combustión de la glucosa se puede expresar como:

$C_6H_{12}O_6\,(s) + 6\,O_2\,(g) \rightarrow 6\,CO_2\,(g) + 6\,H_2O\,(l) \quad \Delta H = -2\,800$ kJ

Como $Q_p = Q_V + \Delta nRT$, en este caso: $\Delta n = 6 - 6$

$\Delta n = 0$ moles en estado gaseoso.

Por tanto, $Q_p = Q_V$, y el calor que se desprende a volumen constante es el mismo que se desprende a presión constante; es decir:

$$\frac{-2\,800 \text{ kJ}}{\text{mol } C_6H_{12}O_6} \cdot \frac{\text{mol } C_6H_{12}O_6}{180 \text{ g}} = -15{,}6 \text{ kJ/g}$$

**11. Justifica teóricamente por qué la entalpía de formación del agua es diferente según se encuentre en estado líquido o en estado gaseoso.**

Las dos entalpías son negativas, es decir, se desprende calor en la formación del agua en ambos estados. Sin embargo, para que el agua esté en estado gaseoso se requiere suministrar cierta energía (calor de vaporización), por tanto su entalpía de formación es mayor (menos negativa).

**12. Escribe la ecuación de formación de las siguientes sustancias a partir de sus elementos:**

***a)* Glucosa (s): $C_6H_{12}O_6$.**

***b)* Propanol (l): $CH_3\,CH_2\,CH_2OH$.**

***c)* Ácido 2,3-dihidroxibutanodioico (s):**

**COOH—CHOH—CHOH—COOH.**

***d)* Carbonato cálcico (s): $CaCO_3$.**

*a)* $6\,C\,(s) + 6\,H_2\,(g) + 3\,O_2\,(g) \rightarrow C_6H_{12}O_6\,(s)$

*b)* $3\,C\,(s) + 4\,H_2\,(g) + 1/2\,O_2\,(g) \rightarrow C_3H_8O\,(l)$

*c)* $4\,C\,(s) + 3\,H_2\,(g) + 3\,O_2\,(g) \rightarrow C_4H_6O_6\,(s)$

*d)* $Ca\,(s) + C\,(s) + 3/2\,O_2\,(g) \rightarrow CaCO_3\,(s)$

**13. Calcula la variación de entalpía en la reacción de obtención de benceno a partir de etino, según:**

$$3\,C_2H_2\,(g) \rightarrow C_6H_6(l)$$

**sabiendo que las entalpías estándar de formación del etino y del benceno son, respectivamente: −226,7 kJ/mol y +49 kJ/mol.**

La ecuación de obtención del benceno es: $3\,C_2H_2\,(g) \rightarrow C_6H_6\,(l)$, y utilizando la ecuación:

$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0\,(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0\,(\text{reactivos})$, tendremos:

$\Delta H_R^0 = [(+49)] - [3 \cdot (-226{,}7)]$

$\Delta H_R^0 = (+49) + (680{,}1)$

$\Delta H_R^0 = +729$ kJ/mol benceno

**14. La descomposición térmica del clorato potásico ($KClO_3$) origina cloruro potásico (KCl) y oxígeno molecular. Calcula el calor que se desprende cuando se obtienen 150 litros de oxígeno medidos a 25 °C y 1 atm de presión.**

PAU

**$\Delta H_f^o$ $KClO_3$ (s) = −91,2 kJ/mol**

**$\Delta H_f^o$ KCl (s) = −436 J/mol**

La ecuación de descomposición térmica del clorato potásico es:

$KClO_3\,(s) \rightarrow KCl\,(s) + 3/2\,O_2\,(g)$

La variación de entalpía de esa reacción se obtiene mediante:

$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0\,(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0\,(\text{reactivos})$:

$\Delta H_R^0 = [(-436)] - [(-91{,}2)] \rightarrow \Delta H_R^0 = -344{,}8$ kJ

A partir de la ecuación $pV = nRT \rightarrow$

$$\rightarrow n = \frac{pV}{RT} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 150 \text{L}}{0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \cdot 298\text{K}} = 6{,}14 \text{ moles } O_2$$

Como los 344,8 kJ que se desprenden se refieren a 3/2 moles de oxígeno, quedará:

$$6{,}14 \text{ moles } O_2 \cdot \frac{-344{,}8 \text{ kJ}}{1{,}5 \text{ moles } O_2} = -1\,411 \text{ kJ (se desprenden).}$$

**15. Las entalpías estándar de formación del propano (g), el dióxido de carbono (g) y el agua (l) son, respectivamente: −103,8; −393,5; −285,8 kJ/mol. Calcula:**

***a)* La entalpía de la reacción de combustión del propano.**

***b)* Las calorías generadas en la combustión de una bombona de propano de 1,8 litros a 25 °C y 4 atm de presión.**

La combustión del propano se puede expresar:

$$C_3H_8\,(g) + 5\,O_2\,(g) \rightarrow 3\,CO_2\,(g) + 4\,H_2O\,(l)$$

*a)* A partir de la ecuación:

$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0\,(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0\,(\text{reactivos})$ tendremos:

$\Delta H_c^0 = [3 \cdot (-393{,}5) + 4 \cdot (-285{,}8)] - [(-103{,}8)]$

$\Delta H_c^0 = (-1\,180{,}5) + (-1\,143{,}2) + (103{,}8)$;

$\Delta H_c^0 = -2\,220$ kJ/mol propano

*b)* Los moles de propano que hay en la bombona son:

$$pV = nRT \rightarrow n = \frac{pV}{RT} = \frac{4 \text{ atm} \cdot 1{,}8 \text{ L}}{0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} =$$

$= 0{,}295$ moles $C_3H_8$

Por tanto: $0{,}295 \text{ moles } C_3H_8 \cdot \dfrac{-2\,220 \text{ kJ}}{\text{mol } C_3H_8} = -654 \text{ kJ} \Leftrightarrow$

$\Leftrightarrow$ 156,5 kcal se desprenden en esa combustión.

**16. En la combustión completa de 1 g de etanol ($CH_3-CH_2OH$) se desprenden 29,8 kJ, y en la combustión de 1 g de ácido etanoico ($CH_3-COOH$) se desprenden 14,5 kJ. Determina numéricamente:**

PAU

***a)* Cuál de las dos sustancias tiene mayor entalpía de combustión.**

***b)* Cuál de las dos sustancias tiene mayor entalpía de formación.**

La ecuación de la combustión del etanol es:

$$CH_3-CH_2OH\ (l) + 3\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ CO_2\ (g) + 3\ H_2O\ (l)$$

$$-29{,}8\frac{kJ}{g}\cdot\frac{46\ g}{1\ mol} = -1\ 370{,}8\ kJ/mol \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta H_c^o\ \text{etanol} = -1\,370{,}8\ kJ/mol$$

A partir de la ecuación:

$$\Delta H_R^o = \sum \Delta H_f^o(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^o(\text{reactivos})$$

$$(-1\ 370{,}8) = [2\cdot(-393{,}5) + 3\cdot(-285{,}8)] - [(\Delta H_f^o\,\text{etanol}) + 0]$$

De donde:

$$\Delta H_f^o\,\text{etanol} = (-787) + (-857{,}4) + 1\ 370{,}8 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta H_f^o\,\text{etanol} = -273{,}6\ kJ/mol$$

De idéntica manera, para el ácido etanoico:

$$CH_3-COOH\ (l) + 2\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ CO_2\ (g) + 2\ H_2O\ (l)$$

$$-14{,}5\frac{kJ}{g}\cdot\frac{60\ g}{1\ mol} = -870\ kJ/mol \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta H_c^o\ \text{ácido etanoico} = -870\ kJ/mol$$

Utilizando de nuevo la ecuación:

$$\Delta H_R^o = \sum \Delta H_f^o(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^o(\text{reactivos})\cdot(-870) =$$

$$= [2\cdot(-393{,}5) + 2\cdot(-285{,}8)] - [(\Delta H_f^o\ \text{ácido etanoico}) + 0]$$

Por tanto:

$$\Delta H_f^o\ \text{ácido etanoico} = (-787) + (-571{,}6) + 870 \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta H^o{}_f\ \text{ácido etanoico} = -488{,}6\ kJ/mol$$

Según eso, y en valores absolutos:

*a)* El etanol tiene mayor entalpía de combustión; es más exotérmico.

*b)* El ácido acético tiene mayor entalpía de formación; es más estable.

**17. Teniendo en cuenta las siguientes entalpías de combustión:**

**$\Delta H_c$ carbón = −394 kJ/mol**
**$\Delta H_c$ metano (gas natural) = −890 kJ/mol**

**$\Delta H_c$ butano = −2 880 kJ/mol**
**$\Delta H_c$ octano (gasolina) = −5 460 kJ/mol**

***a)* ¿Qué sustancia genera más calor por gramo de masa?**

***b)* ¿Qué desventajas tienen el carbón y el octano frente a los demás?**

***c)* ¿Qué ventaja presenta el gas natural frente a los demás?**

***d)* ¿Cuál consideras que sería el más beneficioso para una instalación industrial ubicada en tu localidad?**

*a)* Teniendo en cuenta los datos que ofrece el enunciado:

- Para el carbón: C (M · mol = 12 g/mol) →

$$\rightarrow -349\frac{kJ}{mol}\cdot\frac{mol}{12\ g} = -32{,}8\ kJ/g$$

- Para el metano: $CH_4$ (M · mol = 16 g/mol) →

$$\rightarrow -890\frac{kJ}{mol}\cdot\frac{mol}{16\ g} = -55{,}6\ kJ/g$$

- Para el butano: $C_4H_{10}$ (M · mol = 58 g/mol) →

$$\rightarrow -2\,880\frac{kJ}{mol}\cdot\frac{mol}{58\ g} = -\ 49{,}7\ kJ/g$$

- Para el octano: $C_8H_{18}$ (M · mol = 114 g/mol) →

$$\rightarrow -5\,460\frac{kJ}{mol}\cdot\frac{mol}{114\ g} = -\ 47{,}9\ kJ/g$$

Según eso, el orden de mayor a menor capacidad calorífica por gramo de producto será:

$$CH_4 > C_4H_{10} > C_8H_{18} > C$$

*b)* Las desventajas del carbón: además de tener menor poder calorífico, es más sucio de almacenar y es más contaminante, ya que en su combustión suelen emitirse gases sulfurados que pueden originar fenómenos de lluvia ácida.

Las desventajas de las gasolinas: son más caras que los otros combustibles y no representan una mejora en cuanto a su poder calorífico.

*c)* Su poder calorífico es mayor, su combustión bastante limpia (emite menos dióxido de carbono a la atmósfera) y su suministro es más sencillo, ya que los gasoductos que transportan el gas natural desde Argelia o desde Rusia están facilitando su utilización industrial y doméstica.

*d)* Pregunta abierta. No es lo mismo la situación en Asturias que en Canarias.

**18. Un proceso industrial necesita 36 200 kJ, que se obtienen quemando, a 25 °C y 1 atm de presión, 422 L de una mezcla de etano y propano. Calcula:**

PAU

***a)* El calor de combustión del etano y del propano.**

***b)* La composición molar, en porcentaje, del gas utilizado.**

**Datos: entalpías de formación estándar (kJ/mol):**

**$\Delta H_f^o$ etano (g) = −85;**
**$\Delta H_f^o$ propano (g) = −104;**
**$\Delta H_f^o$ dióxido de carbono (g) = −394;**
**$\Delta H_f^o$ agua (l) = −286.**

La ecuación de la reacción de combustión del etano es:

$$C_2H_6\ (g) + 7/2\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ CO_2\ (g) + 3\ H_2O\ (l)$$

$$\Delta H_c^0 = \sum \Delta H_f^0\ (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0\ (\text{reactivos})$$

que se corresponde con:

$$\Delta H_c^0 = [2\cdot(-394) + 3\cdot(-286)] - [(-85)]$$

$$\Delta H_c^0 = -1561\ kJ/mol\ \text{etano}$$

La ecuación de la combustión del propano es:

$$C_3H_8\,(g) + 5\,O_2\,(g) \rightarrow 3\,CO_2\,(g) + 4\,H_2O\,(l)$$

$$\Delta H_c^0 = \sum \Delta H_f^0\,(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0\,(\text{reactivos})$$

En este caso:

$$\Delta H_c^0 = [3 \cdot (-394) + 4 \cdot (-286)] - [(-104)];$$

$$\Delta H_c^0 = -2\,222 \text{ kJ/mol propano}$$

Por otro lado, el n.º de moles de la mezcla gaseosa que se utiliza es:

$$pV = nRT \rightarrow n = \frac{pV}{RT} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 422 \text{ L}}{0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 17{,}27 \text{ mol}$$

Llamando $x$ al número de moles de etano e $y$ al número de moles de propano, se puede establecer el siguiente sistema de ecuaciones:

$$x + y = 17{,}27$$

$$1\,561\,x + 2\,222\,y = 36\,200$$

Resolviendo el sistema se obtiene: $x = 3{,}29 \quad y = 13{,}98$

Es decir, la mezcla está formada por 3,29 moles de etano y 13,98 moles de propano que supone un porcentaje molar de 19 % de etano y 81 % de propano.

**19. Enuncia la ley de Hess y explica su aplicación al cálculo de entalpías de formación. A continuación, relaciona esta ley con el primer principio de la Termodinámica.**

La ley de Hess, formulada en 1840, señala que cuando la ecuación de una reacción química puede expresarse como suma de las ecuaciones de otras reacciones, el calor de esa reacción también equivale a la suma algebraica de los calores de las reacciones implicadas.

Es una aplicación del Primer Principio de la Termodinámica, ya que nos indica que la entalpía de una reacción depende únicamente de los estados final e inicial y no de los estados intermedios que puedan producirse en el transcurso de dicha reacción.

**20. Calcula la entalpía de formación estándar del etino (CH ≡ CH), sabiendo que las entalpías de combustión del C (s), $H_2$ (g) y etino (g) son, respectivamente: −393,5; −285,8; y −1 300 kJ/mol.** PAU

La ecuación de formación del etino a partir de sus elementos es:

$$2\,C\,(s) + H_2\,(g) \rightarrow CH{\equiv}CH\,(g)$$

Los datos que ofrece el enunciado del problema se pueden expresar mediante las ecuaciones:

(1) $C\,(s) + O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g) \qquad \Delta H_1^0 = -393{,}5$ kJ/mol

(2) $H_2\,(g) + 1/2\,O_2\,(g) \rightarrow H_2O\,(l) \qquad \Delta H_2^0 = -285{,}8$ kJ/mol

(3) $CH{\equiv}CH\,(g) + 5/2\,O_2 \rightarrow 2\,CO_2\,(g) + H_2O\,(l) \qquad \Delta H_3^0 = -1\,300$ kJ/mol

Si se multiplica la ecuación (1) por dos, se mantiene la ecuación (2), se invierte la ecuación (3) y se suman todas las sustancias de las tres ecuaciones ya modificadas, se obtiene:

$$2\,C\,(s) + 2\,O_2\,(g) + H_2\,(g) + 1/2\,O_2\,(g) + 2\,CO_2\,(g) + H_2O\,(l) \rightarrow$$
$$\rightarrow 2\,CO_2\,(g) + H_2O\,(l) + C_2H_2\,(g) + 5/2\,O_2\,(g)$$

Que, simplificando, equivale a: $2\,C\,(s) + H_2\,(g) \rightarrow CH{\equiv}CH\,(g)$

Aplicando la ley de Hess, las operaciones aritméticas que se han realizado con las ecuaciones (1), (2) y (3) también se realizan con las entalpías de la reacción. Por tanto:

$$\Delta H_R^0 = 2 \cdot \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 + (-\Delta H_3^0)$$

$$\Delta H_R^0 = 2 \cdot (-393{,}5) + (-285{,}8) + (1\,300)$$

$$\Delta H_R^0 = +227{,}2 \text{ kJ/mol etino}$$

**21. Los calores de combustión del 1,3-butadieno (g), el hidrógeno (g) y el butano (g) son, respectivamente: −2 540; −285,8; y −2 880 kJ/mol. Con esos datos, halla la variación de entalpía que se produce en la reacción de hidrogenación del 1,3-butadieno a butano.**

La reacción de hidrogenación del 1,3-butadieno se puede expresar como:

$$CH_2{=}CH - CH{=}CH_2\,(g) + 2\,H_2\,(g) \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3\,(g)$$

Los datos que ofrece el enunciado son:

(1) $CH_2 = CH - CH = CH_2\,(g) + 11/2\,O_2\,(g) \rightarrow$
$\rightarrow 4\,CO_2\,(g) + 3\,H_2O\,(l) \qquad \Delta H_1^0 = -2\,540$ kJ/mol

(2) $H_2\,(g) + 1/2\,O_2\,(g) \rightarrow H_2O\,(l) \qquad \Delta H_2^0 = -285{,}8$ kJ/mol

(3) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3\,(g) + 13/2\,O_2\,(g) \rightarrow$
$\rightarrow 4\,CO_2\,(g) + 5\,H_2O\,(l) \qquad \Delta H_3^0 = -2\,880$ kJ/mol

Manteniendo la ecuación (1), multiplicando la ecuación (2) por dos e invirtiendo la ecuación (3), se obtiene:

$$C_4H_6\,(g) + 11/2\,O_2\,(g) + 2\,H_2\,(g) + O_2\,(g) + 4\,CO_2\,(g) + 5\,H_2O\,(l) \rightarrow$$
$$\rightarrow 4\,CO_2\,(g) + 3\,H_2O\,(l) + 2\,H_2O\,(l) + C_4H_{10} + 13/2\,O_2$$

Que simplificando, equivale a:

$$CH_2{=}CH - CH{=}CH_2\,(g) + 2\,H_2\,(g) \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3\,(g)$$

Realizando esas mismas operaciones con las entalpías de reacción (ley de Hess):

$$\Delta H_R^0 = \Delta H_1^0 + 2 \cdot \Delta H_2^0 + \left(-\Delta H_3^0\right)$$

$$\Delta H_R^0 = \left(-2\,540\right) + 2 \cdot \left(-285{,}8\right) + \left(2\,880\right)$$

$$\Delta H_R^0 = -231{,}6 \text{ kJ/mol butadieno}$$

**22. A partir de los datos de la Tabla 3.2, calcula la entalpía de la reacción de hidrogenación del 1,3-butadieno a butano. Compara el resultado con el obtenido en la Actividad 21.**

La hidrogenación del butadieno transcurre según:

$$CH_2{=}CH - CH{=}CH_2\,(g) + 2\,H_2\,(g) \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3\,(g)$$

En este proceso se rompen dos enlaces H − H y dos enlaces C = C de los reactivos y se forman cuatro enlaces C − H y dos enlaces C − C de los productos.

A partir de la ecuación:

$\Delta H_R^o = \sum \Delta H^o$ (enlaces rotos) $- \sum \Delta H^o$ (enlaces formados)

tendremos:

$\Delta H_R^o = [2 \cdot (436) + 2 \cdot (613)] - [4 \cdot (414) + 2 \cdot (347)] \rightarrow$
$\rightarrow \Delta H_R^o = (872 + 1\,226) - (1\,656 + 694)$
$\Delta H_R^o = -252$ kJ/mol

Este valor es ligeramente superior al obtenido en la Actividad 21, ya que los valores de las entalpías de enlace son valores promedio que dan un valor aproximado, pero no exacto. En general, son más concluyentes los valores obtenidos a partir de las entalpías de reacción.

**23. Calcula la entalpía de la reacción:**

PAU

$$CH_4\ (g) + Cl_2\ (g) \rightarrow CH_3Cl\ (g) + HCl\ (g)$$

**a partir de:**

***a)* Las energías de enlace.**

***b)* Las entalpías de formación.**

**Energías de enlace (kJ/mol):**

**C—H = 414; Cl—Cl = 244; C—Cl = 330; H—Cl = 430.**

**Entalpías de formación (kJ/mol):**

**$\Delta H_f^o$ ($CH_4$) = −74,9; $\Delta H^o$ ($CH_3Cl$) = −82; $\Delta H^o$ (HCl) = = −92,3.**

*a)* En la reacción $CH_4\,(g) + Cl_2\,(g) \rightarrow CH_3Cl\ (g) + HCl\ (g)$ se rompe un enlace Cl—Cl y un enlace C—H, formándose un enlace H—Cl y un enlace C—Cl

A partir de la ecuación:

$$\sum \Delta H_R^o \text{ (enlaces rotos)} - \sum \Delta H^o \text{ (enlaces formados)}$$

y teniendo en cuenta los valores que nos ofrece el enunciado:

$\Delta H_R^0 = [(244) + (414)] - [(430) + (330)] \rightarrow$
$\rightarrow \Delta H_R^o = -102$ kJ

*b)* Si se utiliza la ecuación:

$\Delta H_R^o = \sum \Delta H_f^o$(productos) $- \sum \Delta H_f^o$(reactivos),

tendremos:

$$\Delta H_R^0 = [(-82) + (-92{,}3)] - [(-74{,}9) + 0];$$
$$\Delta H_R^o = -99{,}4 \text{ kJ}$$

**24. El eteno se hidrogena para dar etano, según:**

**$CH_2 = CH_2\ (g) + H_2\ (g) \rightarrow CH_3 - CH_3\ (g)$**

**$\Delta H_R^o = -130$ kJ**

**Calcula la energía del enlace C=C, si las energías de los enlaces C—C, H—H y C—H son, respectivamente, 347, 436 y 414 kJ/mol.**

De la reacción de hidrogenación de eteno a etano que nos indica el enunciado:

$CH_2 = CH_2\,(g) + H_2\,(g) \rightarrow CH_3 - CH_3\,(g) \qquad \Delta H_R^0 = -130$ kJ

se deduce que se ha roto un enlace C=C y un enlace H—H, formándose dos enlaces C—H y un enlace C—C.

Utilizando la ecuación:

$$\Delta H_R^o = \sum \Delta H^o \text{ (enlaces rotos)} - \sum \Delta H^o \text{ (enlaces formados)}$$

quedará:

$$-130 = [(C{=}C) + (436)] - [2 \cdot (414) + (347)]$$

De donde se obtiene que la entalpía del enlace C=C es de 609 kJ/mol.

**25. A partir de los siguientes datos:**

PAU

**Entalpía estándar de sublimación del C (s) = 717 kJ/mol.**

**Entalpía de formación del $CH_3$—$CH_3$ (g) = −85 kJ/mol.**

**Entalpía media del enlace H—H = 436 kJ/mol.**

**Entalpía media del enlace C—C = 347 kJ/mol.**

***a)* Calcula la variación de entalpía de la reacción:**

**$2\ C\ (g) + 3\ H_2\ (g) \rightarrow CH_3 - CH_3\ (g)$ e indica si es exotérmica o endotérmica.**

***b)* Determina el valor medio del enlace C—H.**

*a)* Los datos que ofrece el enunciado son:

(1) $C\ (s) \rightarrow C\ (g) \qquad \Delta H_1^0 = 717$ kJ/mol

(2) $2\ C\ (s) + 3\ H_2\,(g) \rightarrow CH_3 - CH_3\,(g) \quad \Delta H_2^0 = -85$ kJ/mol

La ecuación $2\ C\ (g) + 3\ H_2\,(g) \rightarrow CH_3 - CH_3\,(g)$ equivale a la inversa de la ecuación (1) multiplicada por dos, más la ecuación (2).

Si hacemos esas operaciones se obtiene:

$$2\ C\ (g) + 2\ C\ (s) + 3\ H_2\,(g) \rightarrow 2\ C\ (s) + CH_3 - CH_3\,(g)$$

que simplificando equivale a la ecuación que nos piden:

$$2\ C\ (g) + 3\ H_2\,(g) \rightarrow CH_3 - CH_3\,(g)$$

Aplicando la ley de Hess:

$\Delta H_R^0 = 2 \cdot (-\Delta H_1^0) + \Delta H_2^0 \rightarrow$
$\Delta H_R^0 = 2 \cdot (-717 \text{ kJ}) + (-85 \text{ kJ}) \rightarrow$
$\rightarrow \Delta H_R^0 = -1\,519$ kJ, y por tanto es un proceso exotérmico.

*b)* En esa reacción se han roto 3 enlaces H—H, y se han formado 6 enlaces C—H y un enlace C—C.

Utilizando la ecuación:

$\Delta H_R^o = \sum \Delta H^o$ (enlaces rotos) $- \sum \Delta H^o$ (enlaces formados),

tendremos:

$-1\,519 = [3 \cdot (436) - [6 \cdot (C{-}H) + (347)] \rightarrow$
$\rightarrow -1\,519 = 1\,308 - 6(C{-}H) - 347$

De donde se obtiene que la entalpía del enlace C—H es de 413 kJ/mol.

**26. Explica qué se entiende por entropía y ordena de mayor a menor la entropía de: 1 g de hierro, 1 g de cloro, 1 g de alcohol en condiciones ambientales.**

La entropía es una magnitud termodinámica que nos informa sobre el grado de desorden de un sistema. Lógicamente, las sustancias en estado gaseoso tendrán mayor entropía que en estado líquido, y estas más que las que estén en estado sólido, considerándose que la entropía de una sustancia pura y perfectamente cristalina en el cero absoluto es cero. La entropía se mide en J/K.

Basándonos en ese concepto, la entropía de esas sustancias a temperatura ambiente, varía según:

$$1\ g\ Cl_2\ (g) > 1\ g \text{ alcohol } (l) > 1\ g\ Fe\ (s)$$

Un detalle que se puede destacar es que si durante un proceso físico-químico se produce un aumento de la entropía general del Universo, podemos asegurar que ese proceso ha sido espontáneo.

**27. Justifica si en los siguientes procesos se produce un aumento o una disminución de entropía del sistema:**

***a)*** **$CaCO_3$ (s) $\rightarrow$ CaO (s) + $CO_2$ (g)**

***b)*** **Be (s) + 1/2 $O_2$ (g) $\rightarrow$ BeO (s)**

***c)*** **$H_2O$ (s) $\rightarrow$ $H_2O$ (l)**

***d)*** **C $H_4$ (g) + 2 $O_2$ (g) $\rightarrow$ $CO_2$ (g) + 2 $H_2O$ (l)**

***e)*** **$Cl_2$ (g) + $H_2$ (g) $\rightarrow$ 2 HCl (g)**

En general, las sustancias en estado gaseoso tienen más entropía que en estado líquido o en estado sólido, ya que su mayor movilidad genera mayor desorden. Por eso, en los procesos en los que hay un aumento de sustancias gaseosas, también hay un incremento en la entropía del sistema.

Si no se produce esa variación entre las moléculas en estado gaseoso, habrá que fijarse si hay modificaciones en el número de moléculas en estado líquido o en estado sólido; si también hay una cierta igualdad en ese aspecto, suele haber mayor entropía en el miembro de la ecuación que tenga mayor número de sustancias. Según esos criterios, lo más previsible es que:

*a)* Aumenta la entropía, ya que se forma una sustancia gaseosa que inicialmente no estaba.

*b)* Disminuye la entropía, ya que desaparece una sustancia en estado gaseoso, manteniéndose las demás en estado sólido.

*c)* Aumenta la entropía, ya que el agua pasa de estar en estado sólido a estado líquido.

*d)* Disminuye la entropía, ya que inicialmente hay tres moles de sustancias en estado gaseoso y después solo queda, una en forma de gas y dos en forma líquida.

*e)* Habrá muy poca diferencia, ya que el número de moles en estado gaseoso se mantiene constante en las sustancias iniciales y finales.

**28. Contesta las siguientes preguntas:**

***a)*** **¿Qué se entiende por «muerte térmica» del universo?**

***b)*** **¿Por qué todos los valores de entropía de las sustancias son positivos?**

***c)*** **¿Qué afirma el tercer principio de la Termodinámica?**

***d)*** **¿Puede haber reacciones espontáneas en las que la entropía del sistema disminuya?**

*a)* Como los procesos naturales son espontáneos, siempre cursan con incremento de la entropía del Universo. Cuando esta entropía alcance su valor máximo, ya no será posible ninguna transformación físico-química, porque la entropía no podrá aumentar más. Se llegará entonces a la denominada «muerte térmica» del Universo.

*b)* Porque el valor de la entropía a 25 ºC (298 K) siempre será mayor que a −273 ºC (0 K o cero absoluto), que se toma como referencia de las entropías; la diferencia entre ambos valores siempre será positiva.

*c)* Indica que en el cero absoluto, una sustancia pura y perfectamente cristalina tendrá un valor de entropía cero, ya que estará infinitamente ordenada al ser nulo el desorden de sus partículas. Como esa situación es imposible de conseguir (no habría movimiento de electrones dentro del átomo), también es imposible llegar a la temperatura del cero absoluto.

*d)* Sí, siempre que esa disminución dentro del sistema sea inferior al aumento de entropía en el entorno del sistema. Lo que vaticina el 2.º Principio de la Termodinámica es que la variación total de entropía sea positiva, incluyendo en ese aspecto la variación de entropía del sistema y del entorno.

**29. Calcula la variación de entropía al formarse $H_2O$ (l) a partir de $H_2$ (g) y $O_2$ (g).**

**Datos: $S°$ $H_2$ (g) = 130,7 J/mol K**
**$S°$ $O_2$ (g) = 204,8 J/mol K**
**$S°$ $H_2O$ (l) = 69,8 J/mol K**

La ecuación de la formación del agua a partir de sus elementos es:

$$H_2\,(g) + 1/2\,O_2\,(g) \rightarrow H_2O\,(l)$$

Como la entropía es función de estado, la variación de entropía de ese proceso se puede calcular a partir de la ecuación:

$$\Delta S_R^0 = \sum S^0\ (\text{productos}) - \sum S^0\ (\text{reactivos})$$

Que en este caso toma los siguientes valores:

$$\Delta S_R^0 = (69{,}8) - \left(130{,}7 + \frac{204{,}8}{2}\right) \rightarrow \Delta S_R^0 = -163{,}3\ \text{J/mol K}$$

Es lógico que el valor de $\Delta S_R^0$ sea negativo, ya que la entropía del producto (líquido) es más ordenada que la de los reactivos (gases).

**30.** PAU ***a)*** **Halla la variación de entropía que tiene lugar en la combustión en condiciones estándar del etanol $CH_3CH_2OH$.**

***b)*** **Comenta el resultado obtenido.**

**Datos: $S°$ $CO_2$ (g) = 213,8 J/mol K**
**$S°$ $CH_3CH_2OH$ (l) = 160,5 J/mol K**
**$S°$ $H_2O$ (l) = 69,8 J/mol K**
**$S°$ $O_2$ (g) = 204,8 J/mol K**

*a)* La ecuación de combustión del etanol es:

$$CH_3CH_2OH\,(l) + 3\,O_2\,(g) \rightarrow 2\,CO_2\,(g) + 3\,H_2O\,(l)$$

A partir de la ecuación:

$$\Delta S_R^0 = \sum \Delta S^0\ (\text{productos}) - \sum \Delta S^0\ (\text{reactivos}),$$

tendremos:

$$\Delta S_R^0 = [2 \cdot (213{,}8) + 3 \cdot (69{,}8)] - [(160{,}5) + 3 \cdot (204{,}8)]$$

$$\Delta S_R^0 = (637) - (774{,}9) \rightarrow \Delta S_R^0 = -137{,}9\ \text{J/mol K}$$

*b)* La disminución de la entropía durante esa reacción es lógica, ya que en los reactivos había tres moles de sustancias gaseosas, y en los productos solo dos.

**31. Contesta razonadamente a las siguientes cuestiones:**

***a)*** **¿Puede ser espontánea una reacción endotérmica? ¿En qué condiciones?**

***b)*** **La reacción: A (s) $\rightarrow$ B (s) + C (g) es espontánea a cualquier temperatura. Por tanto, si $\Delta S > 0$, ¿podemos deducir que $\Delta H < 0$?**

***c)*** **En la reacción de descomposición del cloruro de hidrógeno, ¿tendrán valores parecidos $\Delta G$ y $\Delta H$?**

***d)*** **Una reacción exotérmica en las proximidades del cero absoluto, ¿transcurrirá espontáneamente?**

***e)*** **¿Por qué muchos procesos de disolución son endotérmicos y, sin embargo, espontáneos a temperatura ambiente?**

***f)*** **En una reacción en la que $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$, ¿cuándo estará en equilibrio la reacción?**

*a)* Sí, siempre que $\Delta G$ sea negativo.

Como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, para que $\Delta G < 0$, siendo $\Delta H > 0$, es necesario que el término $T\Delta S$, en valor absoluto, sea mayor que $\Delta H$. Eso se consigue en procesos en los que el aumento de entropía es muy alto, o bien aumentando la temperatura hasta conseguir ese efecto.

*b)* Sí, ya que si el proceso: A (s) $\rightarrow$ B (s) + C (g) es espontáneo a cualquier temperatura, significa que $\Delta G < 0$ en todo momento.

Para $T = 0$ K, el término entrópico ($T\Delta S$) se anula y, por tanto, el término entálpico, $\Delta H$, también debe ser negativo para que la reacción sea espontánea.

*c)* Sí, ya que en la ecuación de la reacción de descomposición del cloruro de hidrógeno:

$$2\ HCl\ (g) \rightarrow H_2\ (g) + Cl_2\ (g)$$

como el número de moles en estado gaseoso de los reactivos y de los productos es el mismo, la variación de entropía durante el proceso debe ser casi nula ($T\Delta S \approx 0$), por tanto la variación de la energía libre debe tener un valor similar a la variación de entalpía: $\Delta G \approx \Delta H$.

*d)* Sí, ya que, al acercarnos al cero absoluto, el valor de entropía tiende a cero y el valor del término $T\ \Delta S$ también irá disminuyendo. Según eso, el factor más determinante será el entálpico; si $\Delta H < 0$, lo más habitual es que también $\Delta G < 0$ y, por tanto, la reacción sería espontánea.

*e)* Porque hay un incremento muy acusado de la entropía, ya que se pasa de una estructura ordenada del soluto a una desordenada en disolución. Por tanto, si $\Delta S >> 0$, el aumento (en valor absoluto) del término entrópico $T\Delta S$ compensa que el proceso sea endotérmico.

*f)* Para que la reacción esté en equilibrio se debe cumplir que $\Delta G = 0$; es decir, $\Delta H = T\ \Delta S$.

Como el valor absoluto de $\Delta H$ suele ser mayor que $\Delta S$, esa situación de igualdad se obtendrá cuando la temperatura sea elevada.

**32. En una hipotética reacción 2 A (g) $\rightarrow$ $A_2$ (g), que es exotérmica:**

***a)*** **¿Qué signo tendrá $\Delta S$?**

***b)*** **¿El proceso será espontáneo a temperaturas altas? ¿Y a temperaturas bajas?**

***c)*** **Si la reacción fuera endotérmica, ¿cuándo sería espontáneo el proceso?**

La reacción que tiene lugar es:

$$2\ A\ (g) \rightarrow A_2\ (g) \quad \Delta HR < 0$$

*a)* La entropía disminuye durante el proceso ($\Delta S < 0$), ya que se pasa de dos moles de sustancias gaseosas a un solo mol.

*b)* Como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , al ser $\Delta H_R < 0$ y $\Delta S < 0$, si se quiere que $\Delta G < 0$ el término $T\Delta S$ tiene que ser en valor absoluto menor que el término $\Delta H$. Para ello, conviene que el valor de la temperatura sea lo más bajo posible.

*c)* Si la reacción fuera endotérmica ($\Delta H_R > 0$), al ser $\Delta S < 0$ nunca se conseguiría que $\Delta G$ fuera negativa; es decir, a ninguna temperatura el proceso sería espontáneo.

**33. En el proceso de descomposición térmica del carbonato cálcico: $CaCO_3$ (s) $\rightarrow$ CaO (s) + $CO_2$ (g), se obtiene que $\Delta H° = 179$ kJ/mol y $\Delta S° = 160$ J/mol K. Halla a partir de qué temperatura se producirá espontáneamente la descomposición térmica del carbonato cálcico.**

Tenemos que: $CaCO_3$ (s) $\rightarrow$ CaO (s) + $O_2$ (g)

Se sabe que: $\Delta G = \Delta H - T\ \Delta S$

Si $\Delta G = 0$ el proceso está en una situación de equilibrio, que se consigue para una temperatura de:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

Utilizando los datos del enunciado:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{179\ \text{kJ/mol}}{0{,}160\ \text{kJ/mol K}} = 1\,119\ \text{K}$$

Es decir, a una temperatura de 1 119 K (846 °C) la descomposición del carbonato cálcico está en equilibrio; para temperaturas mayores, el término entrópico, $T\Delta S$, será mayor (en valor absoluto) que el término entálpico, $\Delta H$, y por tanto $\Delta G < 0$.

Según eso, para temperaturas superiores a los 846 °C, el proceso se puede considerar espontáneo.

## Cuestiones y problemas

**1.** ***a)*** **¿Qué se entiende por variable intensiva? ¿Y por variable extensiva?**

***b)*** **Califica las siguientes magnitudes según dicho criterio: volumen, masa, presión, densidad, pH, energía interna, temperatura, entalpía, entropía, calor específico, concentración molar, normalidad.**

*a)* Variable intensiva es aquella cuyo valor es independiente de la masa que tenga el sistema. Por el contrario, el valor de la variable extensiva depende de la masa del sistema.

*b)* Según eso:

Variables intensivas: presión, densidad, pH, temperatura, calor específico, concentración molar, normalidad.

Variables extensivas: volumen, masa, energía interna, entalpía, entropía.

**2.** ***a)*** **Escribe la expresión del primer principio de la Termodinámica.**

***b)*** **En un recipiente cilíndrico con un émbolo móvil hay un gas que ocupa un volumen de 5 litros a presión de 1,4 atm. Si se suministra 200 calorías al gas y este se expande**

**hasta duplicar su volumen, manteniendo constante la presión, ¿qué variación de energía interna ha experimentado el gas?**

*a)* $\Delta U = \Delta Q + W$

*b)* $\Delta Q = 200 \text{ cal} \cdot \dfrac{4{,}18 \text{ J}}{\text{cal}} = 836 \text{ J}$

(se considera que $Q > 0$, ya que lo absorbe el sistema)

$W = p\,\Delta V$; $W = 1{,}4 \text{ atm } (10 - 5) \text{ L}$; $W = 7 \text{ atm L}$

$W = 7 \text{ atm L} \cdot 101{,}3 \dfrac{\text{J}}{\text{atm L}} = -709 \text{ J}$

(se considera $W < 0$, por ser trabajo de expansión)

Según eso: $\Delta U = 836 \text{ J} - 709 \text{ J}$; $\Delta U = 127 \text{ J}$

**3. *a)* Define $Q_V$ y $Q_p$.**

***b)* En una bomba calorimétrica se quema una muestra de 2,44 g de naftaleno sólido ($C_{10}H_8$) a volumen constante, desprendiéndose 90,2 kJ. ¿Qué calor se hubiera desprendido a presión atmosférica y 25 °C?**

*a)* $Q_v$ es el calor que se intercambia entre el sistema y el entorno cuando el proceso tiene lugar sin que se modifique el volumen del sistema (volumen constante, proceso isocórico).

$Q_p$ es el calor que se intercambia entre el sistema y el entorno cuando el proceso tiene lugar a presión constante (proceso isobárico).

*b)* La M mol del naftaleno ($C_{10}H_8$) es 128 g/mol; por tanto:

$$Q_v = \frac{-90{,}2 \text{ kJ}}{2{,}44 \text{ g}} \cdot \frac{128 \text{ g } C_{10}H_8}{\text{mol}} = -4\,732 \text{ kJ/mol} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow Q_v = -4\,732 \text{ kJ/mol}$$

A presión atmosférica y 25 °C, la combustión del naftaleno se puede expresar:

$$C_{10}H_8\,(s) + 12\,O_2\,(g) \rightarrow 10\,CO_2\,(g) + 4\,H_2O\,(l)$$

Como $Q_p = Q_v + \Delta nRT \rightarrow$

$$\rightarrow \Delta nRT = (10 - 12) \text{ mol} \cdot \frac{8{,}31 \text{ J}}{\text{mol K}} \cdot 298 \text{ K}$$

$\Delta nRT = -4\,953 \text{ J} \Leftrightarrow \Delta nRT = -4{,}95 \text{ kJ}$

Según eso: $Q_p = (-4\,732 \text{ J}) + (-4{,}95 \text{ kJ})$; $Q_p = -4\,737 \text{ kJ}$

**4. Halla la variación de energía interna que sufre un mol de agua a 25 °C cuando se transforma en vapor de agua a 125 °C, si la presión de 1 atm se mantiene constante.**

**Ce $H_2O$ (l) = 4,18 J/g °C; Ce $H_2O$ (v) = 1,92 J/g °C;**

**$L_{Vaporización} = 2{,}25 \cdot 10^3$ J/g**

El proceso que tiene lugar se puede esquematizar como:

$$H_2O\,(l)_{25\,°C} \xrightarrow{Q_1} H_2O\,(l)_{100\,°C} \xrightarrow{Q_v} H_2O\,(v)_{100\,°C} \xrightarrow{Q_2} H_2O\,(v)_{125\,°C}$$

- $Q_1 = m\,c_e\,\Delta T_1$; $Q_1 = 18 \text{ g} \cdot 4{,}18 \dfrac{\text{J}}{\text{g °C}} \cdot (100 - 25)\text{°C}$;

  $Q_1 = 5\,643 \text{ J}$

- $Q_V = m \cdot L_V$ ; $Q_V = 18 \text{ g} \cdot 2{,}25 \cdot 10^3 \dfrac{\text{J}}{\text{g}}$ ; $Q_V = 40{,}5 \cdot 10^3 \text{ J}$

- $Q_2 = m \cdot c_e \cdot \Delta t_2$ ; $Q_2 = 18 \text{ g} \cdot 1{,}92 \dfrac{\text{J}}{\text{g °C}} \cdot (125 - 100)\text{°C}$;

  $Q_2 = 864 \text{ J}$

  $Q_{Total} = 5\,643 \text{ J} + 40{,}5 \cdot 10^3 \text{ J} + 864 \text{ J}$ ;

  $Q_{Total} = 47\,007 \text{ J} \Leftrightarrow Q_{Total} = 47 \text{ kJ}$

  $Q_{Total} > 0$, porque es un calor que el sistema absorbe.

  La variación de volumen que sufre el sistema será:

  $V_1(\text{agua}) \rightarrow 18 \text{ g} \cdot 1 \dfrac{\text{m L}}{\text{g}}$; $V_1 = 18 \text{ mL}$

  $V_2(\text{vapor}) \rightarrow pV = nRT \rightarrow$

  $$\rightarrow \quad V = \frac{nRT}{p}; V = \frac{1 \text{ mol} \cdot 0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \cdot 398 \text{ K}}{1 \text{ atm}};$$

  $V_2 = 32{,}6 \text{ L}$

  $\Delta V = V_2 - V_1$ ; $\Delta V \approx 32{,}6 \text{ L}$

  De donde:

  $W = p \cdot \Delta V$; $W = 1 \text{ atm} \cdot 32{,}6 \text{ L}$; $W = 32{,}6 \text{ atm L}$

  $W = 6 \text{ atm L} \cdot 101{,}3 \dfrac{\text{J}}{\text{atm L}} = 3\,300 \text{ J} \Leftrightarrow W = -3{,}3 \text{ kJ}$

  ($W < 0$, ya que es un trabajo de expansión)

  Por tanto:

  $\Delta U = \Delta Q + W \rightarrow \Delta U = 47 \text{ kJ} + (-3{,}3 \text{ kJ})$;

  $\Delta U = 43{,}7 \text{ kJ}$

**5. Dibuja un diagrama energético que refleje la evolución de una reacción:**

***a)* Exotérmica y rápida.** ***b)* Endotérmica y rápida.**

***c)* Exotérmica y lenta.** ***d)* Endotérmica y lenta.**

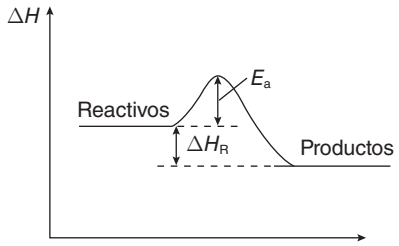
De forma general podemos decir que:

Exotérmica $\Leftrightarrow \Delta H_R < 0$

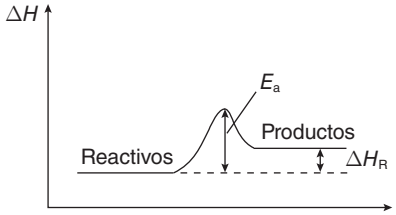
Rápida $\Leftrightarrow$ Energía de activación pequeña

Según eso, tendremos:

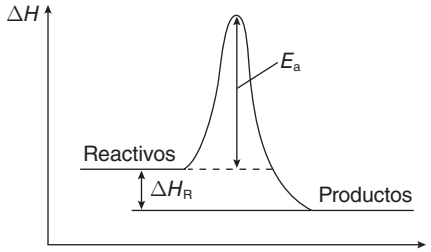
*a)* Exotérmica y rápida.



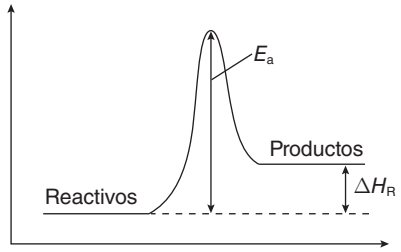

*b)* Endotérmica y rápida.



*c)* Exotérmica y lenta.




*d)* Endotérmica y lenta.




**6. El sulfuro de carbono reacciona con el oxígeno según:**

PAU

**$CS_2$ (l) + 3 $O_2$ (g) → $CO_2$ (g) + 2 $SO_2$ (g); $\Delta H_R = -1072$ kJ**

***a)* Calcula la entalpía de formación del $CS_2$.**

***b)* Halla el volumen de $SO_2$ emitido a la atmósfera, a 1 atm y 25 °C, cuando se ha liberado una energía de 6 000 kJ.**

**Datos (en kJ/mol):**

**$\Delta H_f^\circ$ $CO_2$ (g) = −393,5; $\Delta H_f^\circ$ $SO_2$ (g) = −296,4**

*a)* La ecuación de la reacción es:

$$CS_2\,(l) + 3\,O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g) + 2\,SO_2\,(g) \quad \Delta H_R^0 = -1\,072 \text{ kJ}$$

Utilizando:

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0\,(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0\,(\text{reactivos})$$

$$-1\,072 = [(-393{,}5) + 2\cdot(-296{,}4)] - [(\Delta H_f^0\,(CS_2) + 0)] \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta H_f^0\,(CS_2) = -\,85{,}7 \text{ kJ/mol}$$

*b)* $$\frac{6\,000 \text{ kJ} \cdot 2 \text{ mol } SO_2}{1\,072 \text{ kJ}} = 11{,}2 \text{ mol } SO_2$$

se liberan a la atmósfera.

A partir de $pV = nRT \rightarrow V = \dfrac{nRT}{p}$;

$$V = \frac{11{,}2 \text{ mol} \cdot 0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ atm}}$$

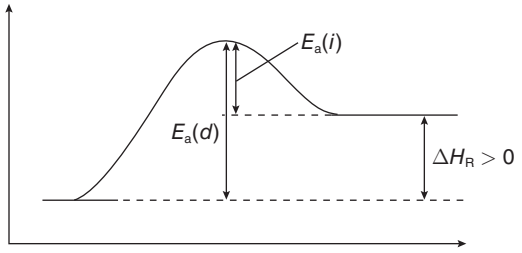
$V = 273$ L de $SO_2$ se desprenden.

**7. En una hipotética reacción A + B → C se sabe que la $E_a$ directa vale 85 kJ y la $E_a$ inversa 42 kJ.**

***a)* ¿La reacción es exotérmica o endotérmica?**

***b)* Si $\Sigma\Delta H_{f(reactivos)} = -120$ kJ, ¿qué valor tendrá $\Sigma\Delta H_{f(productos)}$?**

*a)* Gráficamente, se comprueba que en las reacciones endotérmicas la energía de activación de la reacción directa es mayor que la energía de activación de la reacción inversa. Según eso, la reacción A + B → C es endotérmica.




Además, fijándonos en la gráfica podemos comprobar que, en valores absolutos:

$$\Delta H_R + E_a\,(i) = E_a\,(d) \rightarrow \Delta H_R = 85 - 42;\ \Delta H_R = 43 \text{ kJ}$$

La reacción es endotérmica, ya que:

$$\sum \Delta H_f^0\,(\text{productos}) > \sum \Delta H_f^0\,(\text{reactivos}) \rightarrow \Delta H_R^0 = +43 \text{ kJ}$$

*b)* A partir de la expresión:

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0\,(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0\,(\text{reactivos})$$

tendremos: $43 = \Delta H_f^0\,(\text{productos}) - (-120)$ kJ →

$$\rightarrow \Delta H_f^0\,(\text{productos}) = 43 - 120;\ \Delta H_f^0\,(\text{productos}) = -77 \text{ kJ}$$

**8. El sulfuro de cinc reacciona con el oxígeno según:**

PAU

**ZnS (s) + 3/2 $O_2$ (g) → ZnO (s) + $SO_2$ (g)**

**Halla la energía que se desprende cuando reaccionan 17,6 g de sulfuro de cinc en condiciones estándar.**

**Datos (en kJ/mol): $\Delta H_f^\circ$ ZnS (s) = −184,1;**

**$\Delta H_f^\circ$ $SO_2$ (g) = −70,9; $\Delta H_f^\circ$ ZnO (s) = −349,3**

A partir de la ecuación: ZnS (s) + 3/2 $O_2$ (g) → ZnO (s) + $SO_2$ (g)

como:

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0\,(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0\,(\text{reactivos})$$

$$\Delta H_R^0 = [(-70{,}9) + (-349{,}3)] - [(184{,}1) + 0] \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta H_R^0 = -236{,}1 \text{ kJ/mol ZnS}$$

Como:

$$M \cdot \text{mol (ZnS)} = 97{,}4 \text{ g/mol} \rightarrow$$

$$\rightarrow 17{,}6 \text{ g ZnS} \cdot \frac{-236{,}1 \text{ kJ}}{97{,}4 \text{ g ZnS}} = -\,42{,}7 \text{ kJ se desprenden}$$

**9. Las entalpías de formación estándar del CO (g) y $H_2O$ (g) son, respectivamente, −110,5 kJ/mol y −242,4 kJ/mol. Calcula el calor absorbido o cedido, especifícalo, cuando reacciona una tonelada de carbono con vapor de agua para formar hidrógeno molecular y monóxido de carbono.**

La reacción que tiene lugar se puede expresar mediante la ecuación:

$$C\,(s) + H_2O\,(g) \rightarrow CO\,(g) + H_2\,(g)$$

A partir de la expresión:

$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0 \text{ (productos)} - \sum \Delta H_f^0 \text{ (reactivos)}$

$\Delta H_R^0 = [(-110{,}5)] - [(-242{,}4)] \rightarrow \Delta H_R^0 = +131{,}9 \text{ kJ/mol}$

De donde: $10^6 \text{ g C} \cdot \dfrac{131{,}9 \text{ kJ}}{12 \text{ g C}} = 1{,}1 \cdot 10^7 \text{ kJ}$ se absorben.

**10. *a)* Las entalpías estándar de formación del agua (l) y del $CO_2$ (g) son, respectivamente, −285,8 kJ/mol y −393,5 kJ/mol. Calcula la entalpía de formación del etano, sabiendo que su entalpía de combustión estándar es −1 560 kJ/mol.**

***b)* ¿Qué cantidad de calor, a presión constante, se libera en la combustión de 120 g de etano?**

*a)* La ecuación de combustión del etano se puede expresar como:

$$C_2H_6 \text{ (g)} + 7/2\ O_2 \text{ (g)} \rightarrow 2\ CO_2 \text{ (g)} + 3\ H_2O \text{ (l)}$$

Como:

$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0 \text{ (productos)} - \sum \Delta H_f^0 \text{ (reactivos)}$

$-1560 = [2 \cdot (-393{,}5) + 3 \cdot (-285{,}8)] -$

$- [(\Delta H_f^0 \text{ (etano)} + 0)]$

$-1560 = (-787) + (-857{,}4) - \Delta H_f^0 \text{ (etano)} \rightarrow$

$\rightarrow \Delta H_f^0 \text{ (etano)} = -84{,}4 \text{ kJ/mol}$

*b)* $120 \text{ g } (C_2H_6) \cdot \dfrac{1 \text{ mol } C_2H_6}{30 \text{ g}} \cdot \dfrac{-1560 \text{ kJ}}{\text{mol}} = -6\,240 \text{ kJ}$

se liberan.

**11. El carbonato cálcico se descompone térmicamente en óxido de calcio y dióxido de carbono. Calcula:**

***a)* La entalpía normal de la reacción de descomposición.**

***b)* La energía que se necesita para descomponer 1 kg de carbonato cálcico, si el rendimiento del proceso es del 85 %.**

**Datos: $\Delta H_f^o$ $CaCO_3 = -1\,206$ kJ/mol; $\Delta H_f^o$ CaO = $= -635$ kJ/mol; $\Delta H_f^o$ $CO_2 = -393$ kJ/mol**

*a)* A partir de la ecuación de descomposición:

$$CaCO_3 \text{ (s)} \rightarrow CaO \text{ (s)} + CO_2 \text{ (g)}$$

$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0 \text{ (productos)} - \sum \Delta H_f^0 \text{ (reactivos)}$

$\Delta H_R^0 = [(-635) + (-393)] - [(-1206)] \rightarrow$

$\rightarrow \Delta H_R^0 = 178 \text{ kJ/mol}$

*b)* Como $M \cdot \text{mol } (CaCO_3) = 100 \text{ g/mol} \rightarrow$

$1000 \text{ g } CaCO_3 \cdot \dfrac{178 \text{ kJ}}{100 \text{ g}} \cdot \dfrac{100}{85} = 2\,094 \text{ kJ}$ se necesitan

**12. A partir de la reacción de fotosíntesis que realizan las plantas verdes:** PAU

**$6\ CO_2$ (g) + $6\ H_2O$ (l) → $C_6H_{12}O_6$ (s) + $6\ O_2$ (g); $\Delta H_R = 2\,813$ kJ**

***a)* ¿Qué volumen de oxígeno, medido en condiciones estándar, se produce por cada gramo de glucosa formado?**

***b)* ¿Qué energía se requiere en ese proceso?**

*a)* $6\ CO_2 \text{ (g)} + 6\ H_2O \text{ (l)} \rightarrow C_6H_{12}O_6 \text{ (s)} + 6\ O_2 \text{ (g)}$

$\Delta H_R^0 = 2\,813 \text{ kJ/mol}$

$1 \text{ g } C_6H_{12}O_6 \cdot \dfrac{1 \text{ mol}}{180 \text{ g}} \cdot \dfrac{6 \text{ mol } O_2}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6} = 0{,}033 \text{ mol } O_2$

A partir de la ecuación de los gases: $pV = nRT$

$V = \dfrac{nRT}{p}$;

$V = \dfrac{0{,}033 \text{ mol} \cdot 0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ atm}} =$

$= 0{,}81 \text{ L de } O_2$

*b)* $\dfrac{2\,813 \text{ kJ}}{\text{mol}} \cdot \dfrac{1 \text{ mol}}{180 \text{ g}} = 15{,}6 \text{ kJ/g de glucosa.}$

**13. El dióxido de manganeso se reduce a manganeso metal reaccionando con el aluminio según:** PAU

**$MnO_2$ (s) + Al (s) → $Al_2O_3$ (s) + Mn (s) (sin ajustar)**

***a)* Halla la entalpía de esa reacción sabiendo que las entalpías de formación valen:**

**$\Delta H_f^o$ ($Al_2O_3$) = −1 676 kJ/mol**
**$\Delta H_f^o$ ($MnO_2$) = −520 kJ/mol**

***b)* ¿Qué energía se transfiere cuando reaccionan 10 g de $MnO_2$ con 10 g de Al?**

*a)* La reacción que tiene lugar se expresa como:

$3/2\ MnO_2 \text{ (s)} + 2\ Al \text{ (s)} \rightarrow Al_2O_3 \text{ (s)} + 3/2\ Mn \text{ (s)}$

A partir de la ecuación:

$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0 \text{ (productos)} - \sum \Delta H_f^0 \text{ (reactivos)}$

tendremos:

$\Delta H_R^0 = [(-1676)] - [3/2 \cdot (-520)] \rightarrow \Delta H_R^0 = -896 \text{ kJ}$

*b)* Para determinar cuál es el reactivo limitante del proceso:

$10 \text{ g } MnO_2 \cdot \dfrac{1 \text{ mol}}{87 \text{ g}} = 0{,}115 \text{ moles } MnO_2$;

$10 \text{ g Al} \cdot \dfrac{1 \text{ mol}}{27 \text{ g}} = 0{,}37 \text{ moles Al}$

En función de la estequiometría de la reacción:

$0{,}115 \text{ moles } MnO_2 \cdot \dfrac{2 \text{ moles Al}}{1{,}5 \text{ moles } MnO_2} = 0{,}153 \text{ mol Al}$

se necesitan y el $MnO_2$ es el reactivo limitante.

Según eso:

$0{,}115 \text{ moles } MnO_2 \cdot \dfrac{-896 \text{ kJ}}{1{,}5 \text{ moles } MnO_2} = -68{,}7 \text{ kJ}$

se desprenden en la reacción.

**14. La descomposición explosiva del trinitrotolueno $C_7H_5(NO_2)_3$ se puede expresar según:** PAU

**$2\ C_7H_5(NO_2)_3\ (s) \rightarrow 7\ C\ (s) + 7\ CO\ (g) + 3\ N_2\ (g) + 5\ H_2O\ (g)$**

***a)* Halla la energía obtenida al descomponerse 1 kg de TNT.**

***b)* Determina el volumen ocupado por los gases liberados en dicha descomposición, a presión atmosférica y 500 °C.**

**Datos: $\Delta H_f^o\ C_7H_5(NO_2)_3\ (s) = -64{,}1$ kJ/mol; $\Delta H_f^o\ CO\ (g) = -110{,}5$ kJ/mol; $\Delta H_f^o\ H_2O\ (v) = -241{,}8$ kJ/mol**

*a)* A partir de la ecuación de la reacción:

$$2\ C_7H_5(NO_2)_3 \rightarrow 7\ C\ (s) + 7\ CO\ (g) + 3\ N_2\ (g) + 5\ H_2O\ (g)$$

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0\ (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0\ (\text{reactivos})$$

tendremos:

$$\Delta H_R^0 = [7 \cdot (-110{,}5) + 5 \cdot (-241{,}8)] - [2 \cdot (-64{,}1)] \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta H_R^0 = -1854\ \text{kJ}$$

Es decir, se desprenden 1 854 por cada 2 moles de TNT que se descomponen.

Como M · mol (TNT) = 227 g/mol:

$$1000\ \text{g(TNT)} \cdot \frac{1854\ \text{kJ}}{454\ \text{g(TNT)}} = 4084\ \text{kJ}\ \text{ se desprenden.}$$

*b)* $1000\ \text{g}\left(\text{TNT}\right) \cdot \dfrac{1\ \text{mol}}{227\ \text{g}} = 4{,}41\ \text{moles TNT}$

A partir de la estequiometría de la reacción, se formarán:

$$4{,}41\ \text{mol TNT} \cdot \frac{7\ \text{mol CO (g)}}{2\ \text{mol TNT}} = 15{,}4\ \text{mol CO (g)}$$

$$4{,}41\ \text{mol TNT} \cdot \frac{3\ \text{mol } N_2\ \text{(g)}}{2\ \text{mol TNT}} = 6{,}6\ \text{mol } N_2\ \text{(g)}$$

$$4{,}41\ \text{mol TNT} \cdot \frac{5\ \text{mol } H_2O\ \text{(g)}}{2\ \text{mol TNT}} = 11\ \text{mol } H_2O\ \text{(g)}$$

En total: 15,4 + 6,6 + 11 = 33 moles de sustancias gaseosas.

A partir de $pV = nRT \rightarrow V = \dfrac{nRT}{p}$;

$$V = \frac{33\ \text{mol} \cdot 0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \cdot 773\ \text{K}}{1\ \text{atm}}$$

$V = 2092$ L de sustancias gaseosas se liberan.

**15. La gasolina es una mezcla compleja de hidrocarburos, que suponemos equivale a hidrocarburos saturados de fórmula ($C_8H_{18}$):**

***a)* Calcula el calor que se desprende en la combustión de 50 litros de gasolina (d = 0,78 g/mL).**

***b)* Halla la masa de $CO_2$ que se emite a la atmósfera en esa combustión.**

***c)* Si el consumo de un vehículo es de 6 litros por cada 100 km, ¿qué energía necesita por cada km recorrido?**

**$\Delta H_f^o\ CO_2\ (g) = -394$ kJ/mol; $\Delta H_f^o\ H_2O\ (g) = -242$ kJ/mol; $\Delta H_f^o\ C_8H_{18}\ (l) = -250$ kJ/mol**

*a)* La ecuación de combustión del octano es:

$$C_8H_{18}(l) + \frac{25}{2}\ O_2\ (g) \rightarrow 8\ CO_2\ (g) + 9\ H_2O\ (l)$$

Utilizando la ecuación:

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0\ (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0\ (\text{reactivos})$$

$$\Delta H_R^0 = [8 \cdot (-394) + 9 \cdot (-242)] - [(250)];$$

$$\Delta H_R^0 = -5080\ \text{kJ/mol octano}$$

$$50\ \text{litros gasolina} \Leftrightarrow 50 \cdot 10^3\ \text{mL } C_8H_{18} \cdot \frac{0{,}78\ \text{g}}{\text{mL}} =$$

$$= 39 \cdot 10^3\ \text{g } C_8H_{18}$$

$$39 \cdot 10^3\ \text{g } C_8H_{18} \cdot \frac{1\ \text{mol } C_8H_{18}}{114\ \text{g}} \cdot \frac{5080\ \text{kJ}}{\text{mol}} = 1{,}74 \cdot 10^6\ \text{kJ}$$

se desprenden.

*b)* A partir de la estequiometría de la reacción:

$$39 \cdot 10^3\ \text{g } C_8H_{18} \cdot \frac{1\ \text{mol } C_8H_{18}}{114\ \text{g}} \cdot \frac{8\ \text{mol } CO_2}{\text{mol } C_8H_{18}} \cdot \frac{44\ \text{g } CO_2}{\text{mol } CO_2} =$$

$$= 120{,}4 \cdot 10^3\ \text{g } CO_2\ \text{ se desprenden.}$$

*c)* $\dfrac{6\ \text{litros}}{100\ \text{km}} \Leftrightarrow \dfrac{60\ \text{mL}}{\text{km}} \cdot \dfrac{0{,}78\ \text{g}}{\text{mL}} \cdot \dfrac{5088\ \text{kJ}}{114\ \text{g}} = 2085\ \text{kJ/km}$

**16. En un calorímetro con 50 mL de una disolución 2 M de $HNO_3$ se añaden 50 mL de otra disolución 2 M de NaOH, comprobándose que la temperatura del calorímetro sube de 21 °C a 32 °C. Calcula:**

***a)* La variación de la entalpía de la reacción de neutralización del $HNO_3$, en kJ/mol.**

***b)* ¿Este resultado experimental se puede considerar totalmente válido? ¿Qué errores pueden haberse cometido?**

**(Considera que la densidad y el calor específico de las disoluciones son equivalentes a las del agua.)**

a) La reacción de neutralización se expresa como:

$$HNO_3\ (ac) + NaOH\ (ac) \rightarrow NaNO_3\ (ac) + H_2O\ (l)$$

Utilizando la ecuación: $Q = m \cdot c_e \cdot \Delta t$

$$Q = (0{,}050 + 0{,}050)\ \text{kg} \cdot 4{,}18 \frac{\text{kJ}}{\text{kg °C}} \cdot (32 - 21)\text{°C} \rightarrow$$

$\rightarrow Q = 4{,}6$ kJ se desprenden.

Para saber los moles que han reaccionado de ácido nítrico:

$$\text{n.º moles} = V \cdot M \rightarrow 0{,}050\ \text{L} \cdot \frac{2\ \text{moles}}{\text{L}} = 0{,}1\ \text{mol } HNO_3$$

Por tanto: $\dfrac{4{,}6\ \text{kJ}}{0{,}1\ \text{mol}} \Leftrightarrow \Delta H_R = -46\ \text{kJ/mol } HNO_3$

*b)* No se tiene en cuenta el equivalente en agua del calorímetro.

**17.** ⇒ PAU ***a)*** **Escribe y ajusta las ecuaciones de combustión del ácido butanoico, el hidrógeno y el carbón.**

***b)*** **Indica cuáles de los reactivos o productos de esas reacciones tienen una entalpía de formación nula en condiciones estándar.**

***c)*** **Aplicando la ley de Hess, explica cómo calcularías la entalpía de formación del ácido butanoico a partir de las entalpías de combustión de las reacciones del apartado *a)*.**

*a)* Las ecuaciones que nos piden en condiciones estándar son:

(1) $CH_3—CH_2—CH_2—COOH\ (l) + 5\ O_2\ (g) \rightarrow 4\ CO_2\ (g) + 4\ H_2O\ (l)$

(2) $H_2\ (g) + 1/2\ O_2\ (g) \rightarrow H_2O\ (l)$

(3) $C\ (s) + O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g)$

*b)* La entalpía de formación es nula ($\Delta H_f^0 = 0$) para el $O_2$ (g), $H_2$ (g) y C (s) por ser elementos.

*c)* La ecuación de formación del ácido butanoico es:

$$4\ C\ (s) + 4\ H_2\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow CH_3—CH_2—CH_2—COOH\ (l)$$

Esta ecuación equivale a la suma de la ecuación (2) multiplicada cuatro veces, más la ecuación (3) también multiplicada cuatro veces, más la inversa de la ecuación (1); se obtendría:

$4\ H_2\ (g) + 2\ O_2\ (g) + 4\ C\ (s) + 4\ O_2\ (g) + 4\ H_2O\ (l) + 4\ CO_2\ (g) \rightarrow 4\ H_2O\ (l) + 4\ CO_2\ (g) + 5\ O_2\ (g) + C_4H_8O_2$

que simplificando equivale a:

$$4\ C\ (s) + 4\ H_2\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow C_4H_8O_2\ (l)$$

**18.** ⇒ PAU **Sabiendo que las entalpías estándar de combustión del hexano (l), del carbono (s) y del hidrógeno (g) son, respectivamente: −4 192; −393,5; y −285,8 kJ/mol, halla:**

***a)*** **La entalpía de formación del hexano líquido en esas condiciones.**

***b)*** **Los gramos de carbono consumidos en la formación del hexano cuando se han intercambiado 50 kJ.**

*a)* La ecuación de formación del hexano a partir de sus elementos en condiciones estándar es:

$$6\ C\ (s) + 7\ H_2\ (g) \rightarrow C_6\ H_{14}\ (l)$$

Las ecuaciones que se indican en el enunciado son:

(1) $C_6\ H_{14}\ (l) + 19/2\ O_2\ (g) \rightarrow 6\ CO_2\ (g) + 7\ H_2O\ (l)$ $\quad \Delta H_1^0 = -4\,192$ kJ/mol

(2) $C\ (s) + O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g)$ $\quad \Delta H_2^0 = -393{,}5$ kJ/mol

(3) $H_2\ (g) + 1/2\ O_2\ (g) \rightarrow H_2O\ (l)$ $\quad \Delta H_3^0 = -285{,}8$ kJ/mol

Invirtiendo la ecuación (1), multiplicando la ecuación (2) por seis, multiplicando la ecuación (3) por siete, y sumando todas ellas, se obtiene:

$6\ CO_2\ (g) + 7\ H_2O\ (l) + 6\ C\ (s) + 6\ O_2\ (g) + 7\ H_2\ (g) + 7/2\ O_2\ (g) \rightarrow C_6\ H_{14}\ (l) + 19/2\ O_2\ (g) + 6\ CO_2\ (g) + 7\ H_2O\ (l)$

Que, simplificando, equivale a:

$$6\ C\ (s) + 7\ H_2\ (g) \rightarrow C_6H_{14}\ (l)$$

Aplicando la ley de Hess:

$$\Delta H_R^0 = (-\ \Delta H_1^0) + 6\,\Delta H_2^0 + 7\,\Delta H_3^0$$

$$\Delta H_R^0 = 4\,192 + 6 \cdot (-393{,}5) + 7 \cdot (-\ 285{,}8) \rightarrow$$
$$\rightarrow \Delta H_R^0 = -170\ \text{kJ/mol}$$

Es decir, la entalpía de formación del hexano (l) es:

$$\Delta H_f^0 = -170\ \text{kJ/mol}$$

*b)* $-50\ \text{kJ} \cdot \dfrac{6\ \text{moles}}{-170\ \text{kJ}} \cdot \dfrac{12\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}} = 21{,}2\ \text{g de C}$

**19.** ⇒ PAU **Calcula la variación entálpica de la fermentación de la glucosa según:**

$$\mathbf{C_6H_{12}O_6\ (s) \rightarrow 2\ C_2H_5OH\ (l) + 2\ CO_2\ (g)}$$

**si las entalpías de combustión de la glucosa y del etanol son −2 813 y −1 367 kJ/mol, respectivamente.**

La ecuación de la fermentación de la glucosa es:

$$C_6H_{12}O_6\ (s) \rightarrow 2\ C_2H_5OH\ (l) + 2\ CO_2\ (g)$$

Las ecuaciones de combustión de la glucosa y del etanol son respectivamente:

(1) $C_6H_{12}O_6\ (s) + 6\ O_2\ (g) \rightarrow 6\ CO_2\ (g) + 6\ H_2O\ (l)$
$\Delta H_1^0 = -2\,813$ kJ/mol

(2) $C_2H_5OH\ (l) + 3\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ CO_2\ (g) + 3\ H_2O\ (l)$
$\Delta H_2^0 = -1\,367$ kJ/mol

La ecuación inicial se puede obtener manteniendo la ecuación (1) e invirtiendo la ecuación (2) multiplicada por dos. Se obtendría entonces:

$C_6H_{12}O_6\ (s) + 6\ O_2\ (g) + 4\ CO_2\ (g) + 6\ H_2O\ (l) \rightarrow$
$\rightarrow 6\ CO_2\ (g) + 6\ H_2O\ (l) + 2\ C_2H_5OH\ (l) + 6\ O_2\ (g)$

Que, simplificando, equivale a:

$$C_6H_{12}O_6\ (s) \rightarrow 2\ C_2H_5OH\ (l) + 2\ CO_2\ (g)$$

Aplicando la ley de Hess, tendremos que:

$\Delta H_R^0 = \Delta H_1^0 + 2(-\Delta H_2^0) \rightarrow \Delta H_R^0 = (-2\,813) + 2 \cdot (1\,367) \rightarrow$
$\rightarrow \Delta H_R^0 = -79$ kJ/mol glucosa

**20. En condiciones estándar, los calores de combustión del carbono (s), el hidrógeno (g) y el etanol (l) son, respectivamente: −393,5; −285,8; y −1367 kJ/mol. Halla la entalpía de formación del etanol.**

Las ecuaciones de combustión que nos indican:

(1) $C\ (s) + O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g)$
$\Delta H_1^0 = -393{,}5$ kJ/mol

(2) $H_2\ (g) + 1/2\ O_2\ (g) \rightarrow H_2O\ (l)$
$\Delta H_2^0 = -285{,}8$ kJ/mol

(3) $CH_3CH_2OH\ (l) + 3\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ CO_2\ (g) + 3\ H_2O\ (l)$
$\Delta H_3^0 = -1\,367$ kJ/mol

La ecuación de formación del etanol es:

$$2\ C\ (s) + 3\ H_2\ (g) + 1/2\ O_2\ (g) \rightarrow CH_3CH_2OH\ (l),$$

que equivale a la ecuación (1) multiplicada por dos, más la ecuación (2) multiplicada por tres, más la ecuación (3) en sentido inverso. Quedaría:

$2\ C\ (s) + 2\ O_2\ (g) + 3\ H_2\ (g) + 3/2\ O_2\ (g) + 2\ CO_2\ (g) + 3\ H_2O\ (l) \rightarrow$
$\rightarrow 2\ CO_2\ (g) + 3\ H_2O\ (l) + 3\ O_2\ (g) + C_2H_6O\ (l)$

Simplificando, se obtiene:

$$2\ C\ (s) + 3\ H_2\ (g) + 1/2\ O_2\ (g) \rightarrow C_2H_6O\ (l)$$

Utilizando la ley de Hess:

$\Delta H_R^0 = 2 \cdot \Delta H_1^0 + 3 \cdot \Delta H_2^0 + (-\Delta H_3^0)$

$\Delta H_R^0 = 2 \cdot (-393{,}5) + 3 \cdot (-285{,}8) + (+1367) \rightarrow$

$\rightarrow \Delta H_R^0 = -277{,}4$ kJ

Es decir, la entalpía de formación del etanol (l) es:

$$\Delta H_f^0 = -277{,}4 \text{ kJ/mol}$$

**21. Calcula la entalpía de formación del monóxido de nitrógeno a partir de las siguientes ecuaciones:**

**(1) $2\ NH_3\ (g) \rightarrow 3\ H_2\ (g) + N_2\ (g)$**
**$\Delta H_1 = +92{,}2$ kJ**

**(2) $2\ H_2\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow 2\ H_2O\ (l)$**
**$\Delta H_2 = -571$ kJ**

**(3) $2\ NH_3 + 5/2\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ NO\ (g) + 3\ H_2O\ (l)$**
**$\Delta H_3 = -585$ kJ**

La ecuación de formación del NO se puede expresar según:

$$N_2\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow 2\ NO\ (g)$$

A partir de las ecuaciones que nos indica el enunciado, esa ecuación se puede obtener cambiando la ecuación (1) de sentido, cambiando la ecuación (2) de sentido y multiplicándola por 3/2 (para ajustar los oxígenos) y sumando la ecuación (3). Quedaría:

$N_2\ (g) + 3\ H_2\ (g) + 3\ H_2O\ (l) + 2\ NH_3\ (g) + 5/2\ O_2\ (g) \rightarrow$
$\rightarrow 2\ NH_3\ (g) + 3\ H_2\ (g) + 3/2\ O_2\ (g) + 2\ NO + 3\ H_2O\ (l)$

Simplificando:

$$N_2\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow 2\ NO\ (g)$$

Aplicando la ley de Hess:

$$\Delta H_R^0 = (-\Delta H_1^0) + 3/2 \cdot (-\Delta H_2^0) + (\Delta H_3^0)$$

$\Delta H_R^0 = (-92{,}2) + 3/2 \cdot (571) + (-585) \rightarrow$

$\rightarrow \Delta H_R^0 = -179{,}3$ kJ

Ese valor está referido a 2 moles de NO; por tanto:

$$\Delta H_f^0 = \frac{-179{,}3 \text{ kJ}}{2 \text{ moles}} = +89{,}7 \text{ kJ/mol}$$

**22. En un calorímetro, cuyo equivalente en agua es de 25 g, se vierten 100 mL de agua a 20 °C. Se disuelven en ella 2 g de NaOH y se comprueba que la temperatura de la disolución es de 22 °C. Calcula la entalpía de la disolución de NaOH en esas condiciones.** PAU

El calor de disolución se puede obtener a partir de la ecuación:

$$Q = m \cdot c_e \cdot \Delta t$$

$$Q = (100 + 2 + 25)\text{ g} \cdot 4{,}18 \frac{\text{J}}{\text{g °C}} \cdot (22 - 20)\text{ °C};\quad Q = 1062\text{ J}$$

Como se han disuelto 2 g del hidróxido:

$$1062 \cdot \frac{\text{J}}{2\text{ g NaOH}} \cdot \frac{40\text{ g NaOH}}{\text{mol}} = 21234\text{ J/mol}$$

Y por tanto: $\Delta H^0_{disolución} = -21{,}2$ kJ/mol ($\Delta H^0_{dis} < 0$, porque el proceso es exotérmico).

**23. Al añadir 10 g de $NH_4Cl$ a 100 g de agua, la temperatura del sistema desciende en 6 °C. Calcula la entalpía de disolución molar del $NH_4Cl$, especificando si es un proceso exotérmico o endotérmico.**

A partir de la ecuación: $Q = m \cdot c_e \cdot \Delta t$;

$$Q = (100 + 10)\text{ g} \cdot 4{,}18 \frac{\text{J}}{\text{g °C}} \cdot -6\text{ °C};\quad Q = -2\,759\text{ J}$$

$$2\,759 \cdot \frac{\text{J}}{10\text{ g NH}_4\text{Cl}} \cdot \frac{53{,}5\text{ g}}{\text{mol}} = 14\,760\text{ J/mol} \Leftrightarrow$$

$\Leftrightarrow \Delta H^0_{disolución} = 14{,}8$ kJ/mol (endotérmica), porque se enfría el entorno.

**24. Cuando se disuelven 20 g de nitrato amónico ($NH_4NO_3$) en 150 g de agua, la temperatura de la disolución disminuye en 9 °C. Calcula la entalpía de disolución del nitrato amónico en esas condiciones.**

$$Q = m \cdot c_e \cdot \Delta t \rightarrow Q = (20 + 150)\text{ g} \cdot 4{,}18 \frac{\text{J}}{\text{g°C}} \cdot -9\text{ °C} \rightarrow$$
$$\rightarrow Q = -6\,395\text{ J}$$

de donde:

$$\frac{6\,395\text{ J}}{20\text{ g}} \cdot \frac{80\text{ g}}{\text{mol}} = 25{,}6\text{ kJ/mol}$$

(endotérmica) porque el entorno se enfría.

**25. Dada la reacción: $2\ Ag_2O\ (s) \rightarrow 4\ Ag\ (s) + O_2\ (g)$.**

***a)* ¿Cuál es el valor de $\Delta H_R$? Especifica si es una reacción exotérmica o endotérmica.**

***b)* Calcula el calor que se transfiere en el proceso cuando se descompone 1 g de $Ag_2O$.**

***c)* Razona cuál será el signo de $\Delta S$ de la reacción.**

**Datos: $\Delta H^o_f\ Ag_2O\ (s) = -30{,}6$ kJ/mol.**

*a)* $2\ Ag_2O\ (s) \rightarrow 4\ Ag\ (s) + O_2\ (g)$

A partir de la ecuación:

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0\,(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0\,(\text{reactivos})$$

y con los datos del enunciado:

$$\Delta H_R^0 = [(0)] - [2 \cdot (-30{,}6)] \rightarrow \Delta H_R^0 = 61{,}2\text{ kJ}$$

(endotérmica)

*b)* $1\text{ g Ag}_2\text{O} \cdot \dfrac{1\text{ mol}}{231{,}8\text{ g}} \cdot \dfrac{61{,}2\text{ kJ}}{2\text{ mol}} = 0{,}132\text{ kJ/g}$

*c)* Previsiblemente, $\Delta S_R^0 > 0$, ya que se forma una sustancia gaseosa como producto de la reacción y no había gases en los reactivos.

**26. Dadas las siguientes ecuaciones termoquímicas:** PAU

**$2\ H_2O_2\ (l) \rightarrow 2\ H_2O\ (l) + O_2\ (g)$ $\quad \Delta H = -196$ kJ**

**$N_2\ (g) + 3\ H_2\ (g) \rightarrow 2\ NH_3\ (g)$ $\quad \Delta H = -92{,}4$ kJ**

***a)*** **Define el concepto de entropía y explica el signo más probable de $\Delta S$ en cada una de ellas.**

***b)*** **Explica si esos procesos serán o no espontáneos a cualquier temperatura, a temperaturas altas, a temperaturas bajas, o no serán nunca espontáneos.**

*a)* Por entropía se entiende la magnitud física que nos mide el grado de desorden de un sistema; es decir, a mayor desorden de las partículas del sistema, mayor entropía. Por tanto:

En la reacción (1), previsiblemente $\Delta S_R^0 > 0$, ya que se forma una sustancia gaseosa como producto de la reacción y no había gases entre los reactivos.

En la reacción (2) $\Delta S_R^0 < 0$, ya que se forman dos moles de una sustancia gaseosa y había 4 moles en los reactivos.

*b)* La espontaneidad de una reacción viene dada por la ecuación de Gibbs: $\Delta G_R^0 = \Delta H_R^0 - T\,\Delta S_R^0$.

en la que se relaciona el aspecto entálpico y el aspecto entrópico de una reacción química. Experimentalmente, se comprueba que los procesos espontáneos tienden a ser energéticamente más estables ($\Delta H_R < 0$) y molecularmente más desordenados ($\Delta S_R < 0$); esta doble tendencia la recoge la ecuación de Gibbs, que establece la necesidad de que $\Delta G^0 < 0$ para que un proceso sea espontáneo.

Según eso:

– La reacción (1) será siempre espontánea, ya que $\Delta H_R^0 < 0$ y $\Delta S_R^0 > 0$, por lo que $\Delta G_R^0$ será negativo a cualquier temperatura.

– En la reacción (2) $\Delta H_R^0 < 0$ y $\Delta S_R^0 < 0$. Para que sea espontánea, el factor entálpico debe ser mayor (en valor absoluto) que el factor entrópico; eso es más fácil de conseguir si la temperatura de la reacción es baja.

**27. Dada la reacción: $N_2O$ (g) $\rightarrow$ $N_2$ (g) + 1/2 $O_2$ (g), siendo $\Delta H_R^o = 43$ kJ/mol; $\Delta S_R^o = 80$ J/mol K:**

***a)*** **Justifica el signo positivo de la variación de entropía.**

***b)*** **¿Será espontánea a 25 ºC? ¿A qué temperatura estará en equilibrio?**

*a)* La entropía del sistema aumenta porque en los productos hay 1,5 moles de sustancias gaseosas, y en los reactivos solamente 1 mol.

*b)* Será espontánea cuando sea negativa la variación de la energía de Gibbs. En este caso:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\,\Delta S^0 \rightarrow \Delta G^0 =$$
$$= 43 \text{ kJ} - (298 \cdot 0{,}080) \text{ kJ};\ \Delta G^0 = 19{,}2 \text{ kJ}$$

Como $\Delta G^o > 0$ a 25 ºC, la reacción no será espontánea.

Estará en equilibrio cuando $\Delta G^o = 0$; eso se consigue si $\Delta H^o = T\,\Delta S^o$, de donde:

$$T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0};\ T = \frac{43 \text{ kJ}}{0{,}080 \text{ kJ/mol}};\ T = 537{,}5 \text{ K}$$

**28. Para una hipotética reacción A + B $\rightarrow$ C en la que $\Delta H° = -81$ kJ/mol; $\Delta S° = -180$ J/mol K. ¿En qué intervalo de temperatura será espontánea?**

Sabemos que A + B $\rightarrow$ C, $\Delta H^0 = -81$ kJ/mol y $\Delta S^o = 180$ J/mol/K

La reacción estará en equilibrio cuando $\Delta G^o = 0$, y por tanto:

$$T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0};\ T = \frac{-81 \text{ kJ}}{0{,}180 \text{ kJ/K}};\ T = 450 \text{ K}$$

Como $\Delta H^0 < 0$ y $\Delta S^0 < 0$, el término entálpico favorece la espontaneidad y el término entrópico no; para que $\Delta G^0 < 0$, el producto $T \cdot \Delta S$ debe ser menor en valor absoluto que $\Delta H$, y eso se consigue para temperaturas inferiores a 450 K. Es decir, para cualquier temperatura inferior a 450 K el proceso será espontáneo.

**29. Para la vaporización del agua: $H_2O$ (l) $\rightarrow$ $H_2O$ (g) se sabe que: $\Delta H = 44{,}3$ kJ/mol y $\Delta S = 119$ J/mol K. Determina la espontaneidad, o no, de dicho proceso a las temperaturas de 50, 100 y 200 °C.**

La ecuación de la vaporización del agua es: $H_2O$ (l) $\rightarrow$ $H_2O$ (g)

A partir de la ecuación de Gibbs: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^o$ y utilizando los datos del enunciado:

*a)* Para 50 °C $\rightarrow$
$\rightarrow \Delta G^0 = (44{,}3)\text{kJ/mol} - 323 \text{ K} \cdot (0{,}119)\text{kJ/mol K} \rightarrow$
$\rightarrow \Delta G^0 = 5{,}9$ kJ (no espontáneo)

*b)* Para 100 °C $\rightarrow$
$\rightarrow \Delta G^0 = (44{,}3)\text{kJ/mol} - 373 \text{ K} \cdot (0{,}119)\text{kJ/mol K} \rightarrow$
$\rightarrow \Delta G^0 = 0$ kJ $\rightarrow$ (en equilibrio)

*c)* Para 200 °C $\rightarrow$
$\rightarrow \Delta G^0 = (44{,}3)\text{kJ/mol} - 473 \text{ K} \cdot (0{,}119)\text{kJ/mol K} \rightarrow$
$\rightarrow \Delta G^0 = -12$ kJ $\rightarrow$ (espontáneo)

**30. Determina la variación de energía libre de Gibbs en la combustión de la glucosa a 25 °C.**

**Datos: $\Delta G_f^o$(kJ/mol): $C_6H_{12}O_6$ (s): −911; $O_2$ (g): 0,0; $CO_2$ (g): −394,4; $H_2O$ (l): −237,2.**

La combustión de la glucosa transcurre según:

$$C_6H_{12}O_6 \text{ (s)} + 6\ O_2 \text{ (g)} \rightarrow 6\ CO_2 \text{ (g)} + 6\ H_2O \text{ (l)}$$

Como la energía libre de Gibbs es una función de estado, la variación que sufre en una reacción depende únicamente de sus valores inicial y final; es decir:

$$\Delta G_R^0 = \sum \Delta G_f^0 \text{ (productos)} - \sum \Delta G_f^0 \text{ (reactivos)}$$

Utilizando los datos del enunciado:

$$\Delta G_R^0 = [6 \cdot (-394{,}4) + 6 \cdot (-237{,}2)] - [(-911)] \rightarrow$$
$$\rightarrow \Delta G_R^0 = -2\,879 \text{ kJ/mol}$$

Lo que nos indica que es un proceso espontáneo a temperatura ambiente.

**31. Dada la reacción:** PAU

$$SiO_2\ (s) + 3\ C\ (s) \rightarrow SiC\ (s) + 2\ CO\ (g)$$

***a)* Halla la entalpía de la reacción.**

***b)* Suponiendo que $\Delta H$ y $\Delta S$ no varíen con la temperatura, ¿a partir de qué temperatura el proceso es espontáneo?**

**Datos: $\Delta S_R = 353$ J/K mol.**

**$\Delta H_f^o$ (kJ/mol): SiC (s) $= -65{,}3$; $SiO_2$ (s) $= -911$; CO $= -111$.**

*a)* $SiO_2\,(s) + 3\ C\ (s) \rightarrow SiC\ (s) + 2\ CO\ (g)$

A partir de la ecuación:

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0\,(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0\,(\text{reactivos})$$

y con los datos del enunciado:

$$\Delta H_R^0 = [(-65{,}3) + 2 \cdot (-111)] - [(-911)] \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta H_R^0 = 623{,}7\ \text{kJ}$$

*b)* $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\,\Delta S^o$. Si $\Delta G^0 = 0 \rightarrow T = \dfrac{\Delta H^0}{\Delta S^0}$;

$$T = \frac{623{,}7\ \text{kJ}}{0{,}353\ \text{kJ/K}};\ T = 1767\ \text{K}$$

Al ser $\Delta H_R^0 > 0$ y $\Delta S_R^0 < 0$, para que la reacción sea espontánea ($\Delta G_R^0 < 0$), el término entálpico debe ser menor que el término entrópico y eso se consigue aumentando la temperatura. Luego, para temperaturas superiores a 1767 K, la reacción será espontánea.

**32. Determina la variación de la energía libre de Gibbs, a 25 °C, para la reacción de combustión de 1 mol de monóxido de carbono. ¿El proceso será espontáneo?**

**Datos: $\Delta H_f^o$ $CO_2$ (g) $= -393{,}5$ kJ/mol**
**$\Delta H_f^o$ CO (g) $= -110{,}5$ kJ/mol**

**$S_f^o$ $CO_2$ (g) $= 213{,}6$ J/mol K° $S$CO (g) $= 197{,}9$ J/mol K**

**$S_f^o$ $O_2$ (g) $= 205{,}0$ J/mol K**

La ecuación de combustión del monóxido de carbono es:

$$CO\ (g) + 1/2\ O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g)$$

A partir de la ecuación:

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0\,(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0\,(\text{reactivos})$$

$$\Delta H_R^0 = [(-\ 393{,}5)] - [(-\ 110{,}5)] \rightarrow \Delta H_R^0 = -283\ \text{kJ/mol}$$

De idéntica manera:

$$\Delta S_R^0 = \sum S_f^0\,(\text{productos}) - \sum S_f^0\,(\text{reactivos})$$

$$\Delta S_R^0 = [(213{,}6)] - [(197{,}9) + 1/2 \cdot (205)] \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta S_R^0 = -86{,}8\ \text{J/mol}$$

Utilizando la ecuación de Gibbs: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\,\Delta S^o$

$$\Delta G_R^0 = -283\ \text{kJ} - [298\ \text{K} \cdot (-\ 86{,}8 \cdot 10^{-3})\text{kJ/K}] \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta G_R^0 = -257{,}2\ \text{kJ/mol}$$

Al ser $\Delta G_R^0 < 0$ el proceso es espontáneo a esa temperatura.

## Para profundizar

**33. El amoniaco (g) reacciona catalíticamente con el oxígeno molecular para dar monóxido de nitrógeno y agua líquida. Determina, a presión atmosférica y 25 °C, el calor que se intercambia con el entorno según se realice el proceso a volumen constante o a presión constante.**

**Datos (kJ/mol): $\Delta H_f^o$ $NH_3$ (g) $= -46{,}2$; $\Delta H_f^o$ NO (g) $= +90{,}3$; $\Delta H_f^o$ $H_2O$ (l) $= -285{,}8$.**

La reacción se puede expresar como:

$$4\ NH_3\,(g) + 5\ O_2\,(g) \rightarrow 4\ NO\ (g) + 6\ H_2O\ (l)$$

A partir de la ecuación:

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0\,(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0\,(\text{reactivos})$$

$$\Delta H_R^0 = [4 \cdot (+90{,}3) + 6 \cdot (-285{,}8)] - [4 \cdot (-46{,}2)] \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta H_R^0 = -1\,169\ \text{kJ}$$

Como $\Delta H_R^0 = Q_p \rightarrow Q_p = -1\,169$ kJ

Sabemos que $Q_p = Q_V + \Delta nRT \rightarrow Q_V = Q_p - \Delta nRT$

$$\Delta nRT = (4 - 9)\text{mol} \cdot 8{,}31 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot 298\ \text{K};$$

$$\Delta nRT = -12\,382\ \text{J} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \Delta nRT = -12{,}4\ \text{kJ}$$

Por tanto: $Q_V = -1\,169 - (-12{,}4)$; $Q_V = -1\,157$ kJ

**34. Calcula la variación de energía interna que tiene lugar en la combustión de 50 g de ciclohexano (l) si el proceso tiene lugar en condiciones estándar.**

**Datos (kJ/mol): $\Delta H_f^o$ $C_6H_{12}$ (l) $= -62$; $\Delta H_f^o$ $CO_2$ (g) $= -393{,}5$; $\Delta H_f^o$ $H_2O$ (l) $= -285{,}8$.**

La ecuación de combustión del ciclohexano:

$$C_6H_{12}\,(l) + 9\ O_2\ (g) \rightarrow 6\ CO_2\ (g) + 6\ H_2O\ (l)$$

Como $\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0\,(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0\,(\text{reactivos})$

$$\Delta H_R^0 = [6 \cdot (-393{,}5) + 6 \cdot (-\ 285{,}8)] - [(-62)] \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta H_R^0 = -4\,014\ \text{kJ/mol}$$

Sabiendo que: $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \rightarrow \Delta U = \Delta H - \Delta nRT$

$$\Delta nRT = (6 - 9)\text{mol} \cdot 8{,}31 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot 298\ \text{K};$$

$$\Delta nRT = -7\,429\ \text{J} \Leftrightarrow \Delta nRT = -7{,}4\ \text{kJ}$$

$$\Delta U = -4\,014\ \text{kJ} - (-7{,}4)\ \text{kJ};\ \Delta U = -4\,007\ \text{kJ/mol}$$

Como M · mol ($C_6H_{12}$) = 84 g; para 50 g de ciclohexano:

$$50\ \text{g}\ C_6H_{12} \cdot \frac{-4\,007\ \text{kJ}}{84\ \text{g}} = -2\,385\ \text{kJ}$$

**35. Durante la fotosíntesis, las plantas verdes sintetizan la glucosa según la siguiente reacción:**

**$6\ CO_2\ (g) + 6\ H_2\ O\ (l) \rightarrow C_6H_{12}O_6\ (s) + 6\ O_2\ (g)$**
**$\Delta H_R = 2\,815$ kJ/mol.**

***a)*** **¿Cuál es la entalpía de formación de la glucosa?**

***b)*** **¿Qué energía se requiere para obtener 50 g de glucosa?**

***c)*** **¿Cuántos litros de oxígeno, en condiciones estándar, se desprenden por cada gramo de glucosa formado?**

**$\Delta H_f^o$ $H_2O$ (l) $= -285{,}8$ kJ/mol**
**$\Delta H_f^o$ $CO_2$ (g) $= -393{,}5$ kJ/mol**

$6\ CO_2\ (g) + 6\ H_2O\ (l) \rightarrow C_6H_{12}O_6\ (s) + 6\ O_2\ (g)$
$\Delta H_R^0 = 2\,815$ kJ

*a)* Como $\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0\,(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0\,(\text{reactivos})$

$2\,815 = [\Delta H_f^0\,(C_6H_{12}O_6)] - [6 \cdot (-393{,}5) + 6 \cdot (-285{,}8)] \rightarrow$

$\rightarrow \Delta H_f^0\,(C_6H_{12}O_6) = -1261$ kJ/mol

*b)* Como la M · mol $(C_6H_{12}O_6) = 180$ g/mol, tendremos:

$$50\ g\ (C_6H_{12}O_6) \cdot \frac{2\,815\ kJ}{180\ g} = 782\ kJ \text{ se necesitan.}$$

*c)* Según la estequiometría de la reacción:

$$11\ g\ (C_6H_{12}O_6) \cdot \frac{1\ mol}{180\ g}(C_6H_{12}O_6) \cdot \frac{6\ mol\ O_2}{mol\ (C_6H_{12}O_6)} =$$

$= 0{,}033$ moles $O_2$

A partir de $pV = nRT$

$$V = \frac{nRT}{p};\ V = \frac{0{,}033 mol \cdot 0{,}082\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1} \cdot 298\ K}{1\ atm};$$

$V = 0{,}8$ litros de $O_2$

**36.** PAU **Una mezcla de 5,00 g de carbonato cálcico e hidrogenocarbonato de calcio se calienta hasta la descomposición de ambos compuestos, obteniéndose 0,44 g de agua. Si las ecuaciones de descomposición son:**

**$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$**

**$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaO + 2\ CO_2 + H_2O$**

***a)*** **Indica cuál es la composición de la mezcla en % en masa.**

***b)*** **Calcula el calor que se tiene que suministrar para descomponer 10 g de carbonato de calcio.**

**Datos: $\Delta H_f^o$ $CaCO_3 = -1\,206$ kJ/mol**
**$\Delta H_f^o$ $CaO = -635$ kJ/mol**
**$\Delta H_f^o$ $CO_2 = -393$ kJ/mol.**

*a)* $CaCO_3\ (s) \rightarrow CaO\ (s) + CO_2\ (g)$

$Ca(HCO_3)_2\ (s) \rightarrow CaO\ (s) + 2\ CO_2\ (g) + H_2O\ (v)$

Según las ecuaciones del enunciado, todo el agua se obtiene de la descomposición de hidrogenocarbonato de calcio, por lo que:

$$0{,}44\ g\ H_2O \cdot \frac{1\ mol}{18\ g} = 0{,}0244\ mol\ H_2O \xleftarrow{1:1}$$

$$0{,}0244\ mol\ Ca\ (HCO_3)_2 \cdot \frac{162\ g}{mol} = 3{,}96\ g\ Ca\ (HCO_3)_2$$

Por tanto, habrá $5{,}00 - 3{,}96 = 1{,}04$ g de $CaCO_3$, que en porcentaje equivale a: 20,8 % de $CaCO_3$ y 79,2 % de $Ca(HCO_3)_2$.

*b)* A partir de la ecuación:

$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0\,(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0\,(\text{reactivos})$

y con los datos que se indican en el enunciado, tendremos:

$\Delta H_R^0 = [(-635) + (-393)] - [(-1206)] \rightarrow$

$\rightarrow \Delta H_R^0 = 178$ kJ/mol

En nuestro caso, se necesitan:

$$10\ g\ CaCO_3 \cdot \frac{1\ mol}{18\ g} \cdot \frac{178\ kJ}{mol} = 17{,}8\ kJ$$

**37. En la obtención de CaO, a partir de la descomposición del carbonato cálcico, se necesitan 179 kJ/mol de CaO. Si se utiliza gas propano como combustible y el rendimiento del proceso es del 75 %, ¿qué cantidad de propano se consume en la obtención de 1 *t* de CaO?**

**Datos (kJ/mol): $\Delta H_f^o$ $CO_2$ (g) $= -393{,}5$; $\Delta H_f^o$ $H_2O$ (l) $=$**
**$= -285{,}8$ ; $\Delta H_f^o$ $C_3H_8$ (g) $= -103{,}8$.**

La ecuación de combustión del propano es:

$$C_3H_8\ (g) + 5\ O_2\ (g) \rightarrow 3\ CO_2\ (g) + 4\ H_2O\ (l)$$

Como: $\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0\,(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0\,(\text{reactivos})$

$\Delta H_R^0 = [3 \cdot (-393{,}5) + 4 \cdot (-285{,}8)] - [(-103{,}8)] \rightarrow$

$\rightarrow \Delta H_R^0 = -2\,220$ kJ/mol

Por otro lado:

$CaCO_3\ (s) \rightarrow CaO\ (s) + CO_2\ (g);\ \Delta H_R^0 = 179$ kJ

$$1 \text{ tonelada CaO} \Leftrightarrow 10^6\ g\ CaO \cdot \frac{1\ mol\ CaO}{56\ g} \cdot \frac{179\ kJ}{mol} =$$

$= 3{,}2 \cdot 10^6$ kJ se necesitan.

Como la M · mol $(C_3H_8) = 44$ g/mol:

$$3{,}2 \cdot 10^6\ kJ \cdot \frac{44\ g\ C_3H_8}{2\,220\ kJ} \cdot \frac{100}{75} = 84{,}6 \cdot 10^3\ g \Leftrightarrow$$

$\Leftrightarrow$ 84,6 kg de propano se necesitan.

**38.** PAU **La combustión de la glucosa, $C_6H_{12}O_6$ en el metabolismo humano genera una energía de 2 813 kJ/mol. Si el torrente sanguíneo absorbe 25 moles de oxígeno en 24 horas, ¿cuántos gramos de glucosa se pueden quemar al día? ¿Qué energía se producirá en esa combustión?**

La ecuación de la combustión de la glucosa es:

$C_6H_{12}O_6\ (s) + 6\ O_2\ (g) \rightarrow 6\ CO_2\ (g) + 6\ H_2O\ (l)$

$\Delta H_R^0 = -2\,813$ kJ/mol

$$25\ mol\ O_2 \cdot \frac{1 mol\ (glucosa)}{6\ mol\ O_2} \cdot \frac{180\ g}{mol} = 750\ g \text{ de glucosa}$$

se consumen en un día.

$$750\ g\ (glucosa) \cdot \frac{-2\,813\ kJ}{180\ g} = 11\,721\ kJ \Leftrightarrow 1{,}17 \cdot 10^4\ kJ$$

**39. En un hotel hay que calentar diariamente una media de 20 000 litros de agua de 18 °C a 45 °C utilizando gas natural (metano) para ello. Calcula:**

***a)*** **El consumo diario de gas natural, si el rendimiento del proceso es del 90 %.**

***b)*** **El coste económico que eso supone, si el m³, medido en condiciones normales, cuesta 0,8 euros.**

**$\Delta H_c$ (metano) $= -890$ kJ/mol; $c_e$ ($H_2O$) $= 4{,}18$ kJ/kg K**

$Q = m\, c_e\, \Delta t$; $Q = 20 \cdot 10^3$ kg $\cdot\, 4{,}18 \dfrac{\text{J}}{\text{kg °C}} \cdot (45 - 18)$°C;

$Q = 2\,257 \cdot 10^3$ kJ se necesitan.

*a)* $2\,257 \cdot 10^3 \cdot \dfrac{16 \text{ g } CH_4}{890 \text{ kJ}} \cdot \dfrac{100}{90} = 45{,}1 \cdot 10^3 \text{ g } CH_4$ se gastan.

*b)* $45{,}1 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \dfrac{22{,}4 \text{ L}}{16 \text{ g}} = 63{,}1 \cdot 10^3 \text{ L} \Leftrightarrow$

$\Leftrightarrow 63{,}1 \text{ m}^3$ de $CH_4 \cdot \dfrac{0{,}8 \text{ euros}}{\text{m}^3} = 50{,}5$ euros.

**40. Dadas las siguientes reacciones, calcula:**

**(1) $I_2$ (g) + $H_2$ (g) → 2 HI (g)** $\Delta H_1 = -3{,}3$ **kJ**

**(2) $I_2$ (s) + $H_2$ (g) → 2 HI (g)** $\Delta H_2 = +50{,}2$ **kJ**

**(3) $I_2$ (g) + $H_2$ (g) → 2 HI (ac)** $\Delta H_3 = -112$ **kJ**

***a)*** **El calor latente de sublimación del yodo.**

***b)*** **La entalpía de disolución del HI (g).**

***c)*** **La energía necesaria para disociar en sus componentes el yoduro de hidrógeno encerrado en un matraz de 2 litros a 25 °C y 900 mmHg.**

*a)* La ecuación de sublimación del yodo es:

$$I_2\,(s) \rightarrow I_2\,(g)$$

Esa ecuación equivale a la suma de la ecuación (2) más la inversa de la ecuación (1):

$I_2\,(s) + H_2\,(g) + 2\,HI\,(g) \rightarrow 2\,HI\,(g) + I_2\,(g) + H_2\,(g) \Rightarrow$
$\rightarrow I_2\,(s) \rightarrow I_2\,(g)$

$\Delta H^0_{R1} = -\Delta H^0_1 + \Delta H^0_2$; $\Delta H^0_{R1} = -(-3{,}3)$ kJ $+ 50{,}2$ kJ;
$\Delta H^0_{R1} = 53{,}6$ kJ

*b)* La ecuación de disolución del HI: HI (g) → HI (ac) se puede obtener sumando a la ecuación (3) la inversa de la ecuación (1); quedaría:

$I_2\,(g) + H_2\,(g) + 2\,HI\,(g) \rightarrow 2\,HI\,(ac) + I_2\,(g) + H_2\,(g) \Rightarrow$
$\rightarrow 2\,HI\,(g) \rightarrow 2\,HI\,(ac)$

$\Delta H^0_{R2} = -\Delta H^0_1 + \Delta H^0_3$; $\Delta H^0_{R2} = -(-3{,}3)$ kJ $+ (-112)$ kJ;
$\Delta H^0_{R2} = -108{,}7$ kJ para dos moles. Por tanto:

$$\Delta H^0_{R2} = -54{,}4 \text{ kJ/mol.}$$

*c)* Los moles de HI (g) que se disocian son:

$\rightarrow n = \dfrac{pV}{RT} = \dfrac{(900\ /\ 760)\text{ atm} \cdot 2\text{ L}}{0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 298\text{ K}} =$

$= 0{,}097$ moles HI.

A partir de la ecuación (1): $0{,}097 \text{ mol} \cdot \dfrac{3{,}3 \text{ kJ}}{2 \text{ mol HI}} = 0{,}16$ kJ

**41. Halla la variación de entalpía de la reacción:**

**$CH_3CH_2OH$ (l) + $O_2$ (g) → $CH_3COOH$ (l) + $H_2O$ (l)**

**Sabiendo que al quemar, en condiciones estándar, 1 g de etanol y 1 g de ácido etanoico, se obtienen 29,8 kJ y 14,5 kJ, respectivamente.**

$$CH_3CH_2OH\,(l) + O_2\,(g) \rightarrow CH_3COOH\,(l) + H_2O\,(l)$$

Las ecuaciones de combustión de ambos compuestos son:

(1) $CH_3CH_2OH\,(l) + 3\,O_2\,(g) \rightarrow 2\,CO_2\,(g) + 3\,H_2O\,(l)$

(2) $CH_3COOH\,(l) + 2\,O_2\,(g) \rightarrow 2\,CO_2\,(g) + 2\,H_2O\,(l)$

y a partir de esas ecuaciones se obtiene la ecuación inicial sumando a la ecuación (1) la inversa de la ecuación (2). Se obtendría:

$CH_3CH_2OH\,(l) + 3\,O_2\,(g) + 2\,CO_2\,(g) + 2\,H_2O\,(l) \rightarrow$
$2\,CO_2\,(g) + 3\,H_2O\,(l) + CH_3COOH\,(l) + 2\,O_2\,(g)$

Que, simplificando, equivale a:

$$CH_3CH_2OH\,(l) + O_2\,(g) \rightarrow CH_3COOH\,(l) + H_2O\,(l)$$

A partir de las masas molares del etanol (46 g/mol) y del ácido etanoico (60 g/mol), obtenemos:

$29{,}8 \dfrac{\text{kJ}}{\text{g}} \dfrac{46 \text{ g}}{\text{mol}} = 1371 \text{ kJ/mol} \rightarrow \Delta H^0_{c(etanol)} = -1371$ kJ/mol

$14{,}5 \dfrac{\text{kJ}}{\text{g}} \dfrac{60 \text{ g}}{\text{mol}} = 870 \text{ kJ/mol} \rightarrow \Delta H^0_{c(ac.\ etanoico)} = -870$ kJ/mol

Utilizando la ecuación de Hess:

$\Delta H^0_R = \Delta H^0_1 + (-\Delta H^0_2)$; $\Delta H^0_R = (-1371)$kJ $+ (870)$ kJ;

$\Delta H^0_R = -501$ kJ/mol

**42. Calcula la variación de entalpía estándar de la hidrogenación del etino a etano:** PAU

***a)*** **A partir de las energías de enlace.**

***b)*** **A partir de las entalpías de formación.**

**Energías de enlace (kJ/mol): C—H = 415;**

**H—H = 436; C—C = 350; C≡C = 825**

**$\Delta H^o_f$ (kJ/mol): etino = 227; etano = −85**

*a)* La ecuación de hidrogenación se puede expresar como:

$$CH{\equiv}CH\,(g) + 2\,H_2\,(g) \rightarrow CH_3{-}CH_3\,(g)$$

A partir de la ecuación:

$\Delta H^0_R = \sum \Delta H^0_f\,(\text{productos}) - \sum \Delta H^0_f\,(\text{reactivos})$

$\Delta H^0_R = [(-85)] - [(227)] \rightarrow \Delta H^0_R = -312$ kJ/mol

*b)* Si tenemos en cuenta los enlaces rotos y formados, vemos que se rompe un enlace C≡C y dos enlaces H—H, y se forman cuatro enlaces C—H y un enlace C—C. Según eso:

$\Delta H^0_R = \sum \Delta H^0\,(\text{enlaces rotos}) - \sum \Delta H^0\,(\text{enlaces formados})$

$\Delta H^0_R = [(825) + 2 \cdot (436)] - [4 \cdot (415) + (350)] \rightarrow$
$\rightarrow \Delta H^0_R = -313$ kJ/mol

**43. Dada la reacción, en condiciones estándar:**

$$2\ CH_3OH\ (l) + 3\ O_2\ (g) \rightarrow 4\ H_2O\ (l) + 2\ CO_2\ (g)$$
$$\Delta H_R = -1553\ kJ$$

**demuestra si el proceso es espontáneo.**

**Entropías estándar (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$): $CH_3OH$ (l) = 126,8; $O_2$ (g) = 205,0; $H_2O$ (l) = 70,0; $CO_2$ (g) = 213,7**

La ecuación de combustión del metanol que ofrece el enunciado es:

$2\ CH_3OH\ (l) + 3\ O_2\ (g) \rightarrow 4\ H_2O\ (l) + 2\ CO_2\ (g)$;

$\Delta H_R^0 = -1553$ kJ

Utilizando la ecuación:

$\Delta S_R^0 = \sum S_f^0\ (\text{productos}) - \sum S_f^0\ (\text{reactivos})$

$\Delta S_R^0 = [4 \cdot (70) + 2 \cdot (213,7)] - [2 \cdot (126,8) + 3 \cdot (205)] \rightarrow$

$\rightarrow \Delta S_R^0 = -160,9\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$

Utilizando la ecuación de Gibbs: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\,\Delta S^0$

$\Delta G^0 = (-1553)kJ - [298 \cdot (-0,161)]kJ$; $\Delta G^0 = -1505$ kJ;

por tanto, sí es espontánea.

**44. En la fabricación del ácido sulfúrico mediante el método de contacto, a 400 °C se produce la oxidación:** PAU

$$2\ SO_2\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow 2\ SO_3\ (g), \quad \Delta H_R = -198,2\ kJ$$

***a)* Si el proceso se realiza a volumen constante, ¿qué calor se desprende en la oxidación de 96 g de $SO_2$?**

***b)* Justifica por qué la disminución de la temperatura favorece la espontaneidad de dicho proceso.**

*a)* La ecuación de oxidación: $2\ SO_2\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow 2\ SO_3\ (g)$

$\Delta H_R^0 = -198,2$ kJ

Sabiendo que: $Q_p = Q_V + \Delta nRT \rightarrow Q_V = Q_p - \Delta nRT$

$$\Delta nRT = (2-3)\text{mol} \cdot 8,31 \frac{J}{mol\ K} \cdot 673\ K;$$

$\Delta nRT = -5\,593\ J \Leftrightarrow \Delta nRT = -5,6$ kJ

Como $Q_p = \Delta H_R^0$, tendremos:

$Q_V = (-198,2)\ kJ - (-5,6)\ kJ \rightarrow Q_V = -192,6$ kJ

A partir de la Mmol del $SO_2$ (64 g/mol), vemos los moles que se oxidan:

$$96\ g\ SO_2 \cdot \frac{1\ mol\ SO_2}{64\ g} \cdot \frac{192,6\ kJ}{2\ mol\ SO_2} = -144,5\ kJ$$

se desprenden.

*b)* Para determinar la espontaneidad de un proceso se utiliza la ecuación de Gibbs: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\,\Delta S^0$.

Como $\Delta H^0 < 0$, y previsiblemente también $\Delta S^0 < 0$, cuanto menor sea en valor absoluto el término entrópico, más posibilidad de que el proceso sea espontáneo ($\Delta G^0 < 0$), y eso se consigue disminuyendo la temperatura.

**45. Determina a partir de qué temperatura la combustión del etanol es espontánea:** PAU

| Sustancia | $S^o$ (J K$^{-1}$mol$^{-1}$) | $\Delta H_f^o$ (kJ mol$^{-1}$) |
|---|---|---|
| $C_2H_5OH$ (l) | 160,7 | −277,6 |
| $O_2$ | 205 | 0,0 |
| $H_2O$ (l) | 70,0 | −285,8 |
| $CO_2$ (g) | 213,6 | −393,5 |

La combustión del etanol se puede expresar mediante la ecuación:

$$CH_3CH_2OH\ (l) + 3\ O_2\ (g) \rightarrow 3\ H_2O\ (l) + 2\ CO_2\ (g)$$

Utilizando la ecuación:

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0\ (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0\ (\text{reactivos})$$

y con los datos que se indican en el enunciado, tendremos:

$$\Delta H_R^0 = [2 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-285,8)] - [(-277,6)] \rightarrow$$
$$\rightarrow \Delta H_R^0 = -1367\ kJ/mol$$

De idéntica manera:

$$\Delta S_R^0 = \sum S_f^0\ (\text{productos}) - \sum S_f^0\ (\text{reactivos})$$
$$\Delta S_R^0 = [3 \cdot (70) + 2 \cdot (213,6)] - [(160,7) + 3 \cdot (205)] \rightarrow$$
$$\rightarrow \Delta S_R^0 = -138,5\ J\ mol^{-1}\ k^{-1}$$

Aplicando la ecuación de Gibbs: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\,\Delta S^0$, calculamos a qué temperatura se establecería un equilibrio ($\Delta G^0 = 0$).

Si: $$\Delta G^0 = 0 \rightarrow \Delta H^0 = T\,\Delta S^0 \rightarrow T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0}$$

$$T = \frac{-1367\ kJ}{-0,1385\ kJ/K};\ T = 9\,870\ K$$

Es decir, para cualquier temperatura inferior a 9 870 K, el proceso será espontáneo.

**46. *a)* Justifica si la hidrogenación del eteno a etano es un proceso espontáneo a 25 °C.** PAU

***b)* Si no lo es, ¿a partir de qué temperatura lo será?**

| Sustancia | $S^o$ (J K$^{-1}$mol$^{-1}$) | $\Delta H_f^o$ (kJ mol$^{-1}$) |
|---|---|---|
| $C_2H_4$ (g) | 209,0 | +52,3 |
| $C_2H_6$ (g) | 229,0 | −84,7 |
| $H_2$ (g) | 130,6 | 0,0 |

*a)* La hidrogenación del eteno se expresa:

$$C_2H_4\ (g) + H_2\ (g) \rightarrow C_2H_6\ (g)$$

Con los datos del enunciado:

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0\ (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^0\ (\text{reactivos})$$
$$\Delta H_R^0 = [(-84,7)] - [(52,3)] \rightarrow \Delta H_R^0 = -137\ kJ/mol$$
$$\Delta S_R^0 = \sum S_f^0\ (\text{productos}) - \sum S_f^0\ (\text{reactivos})$$
$$\Delta S_R^0 = [(229)] - [(209) + (130,6)] \rightarrow$$
$$\rightarrow \Delta S_R^0 = -110,6\ J \cdot mol^{-1}\ K^{-1}$$

Como:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\,\Delta S^0 \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta G^0 = (-137) - [298 \cdot (-0{,}111)];\ \Delta G^0 = -104\ \text{kJ},$$

sí es espontánea a 25 ºC.

*b)* Estará en equilibrio cuando $\Delta G^0 = 0 \rightarrow$

Si:

$$\Delta G^0 = 0 \rightarrow \Delta H^0 = T\,\Delta S^0 \rightarrow$$

$$\rightarrow T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0};\ T = \frac{-137\ \text{kJ}}{-0{,}111\ \text{kJ/K}};\ T = 1234\ \text{K}$$

Para cualquier temperatura inferior a 1 234 K, será espontánea.

**47. La vaporización de un mol de mercurio a 350 °C y presión atmosférica absorbe 270 J/g. Calcula:**

***a)* El trabajo de expansión realizado en kJ/mol.**

***b)* La variación de energía interna experimentada.**

***c)* El incremento de entalpía del proceso.**

***d)* Si la variación de entropía en este proceso es $\Delta S$ = = 86,5 J/mol K, ¿a partir de qué temperatura el proceso es espontáneo?**

**Datos: $M_{at}$ (Hg) = 201; densidad (Hg) = 13,6 g/mL**

*a)* El trabajo de expansión será: $W = -p\,\Delta V$

Como $\Delta V = V$ Hg (g) $-$ $V$ Hg (s) $\Delta V \approx V$ Hg (g)

A partir de la ecuación de los gases: $pV = nRT$

$$V = \frac{nRT}{p};\ V = \frac{1\ \text{mol} \cdot 0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\,\text{K}^{-1} \cdot 623\ \text{K}}{1\ \text{atm}} =$$

$$= 51{,}1\ \text{L}$$

Y por tanto:

$$W = -1\ \text{atm} \cdot 51{,}1\ \text{L} \rightarrow W = -51{,}1\ \text{atm L} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow W = -5\,175\ \text{J/mol}$$

El trabajo es negativo según el criterio de signos de la IUPAC, al ser un trabajo de expansión del sistema que se realiza a costa de la energía interna del propio sistema.

*b)*

$$\Delta U = Q + W$$

$$Q = 270\ \text{J/g} \cdot 201\ \text{g/mol} \rightarrow Q = 54\,270\ \text{J/mol y}$$

$$W = -5\,175\ \text{J/mol}$$

Por tanto:

$$\Delta U = Q + W = 54\,270 + (-5\,175)\ \text{J/mol} \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta U = 49\,095\ \text{J/mol} \Leftrightarrow \Delta U = 49{,}1\ \text{kJ/mol}$$

*c)* Como el proceso se realiza a presión constante, el calor absorbido por el sistema coincide con la variación de entalpía de dicho proceso, que es endotérmico. Es decir:

$$\Delta H = Q_p \Leftrightarrow \Delta H = 54\,270\ \text{J/mol}$$

*d)* El proceso es espontáneo cuando $\Delta G^0 < 0$. Como el factor entálpico actúa en contra y el factor entrópico a favor de esa espontaneidad, esta situación se conseguirá cuando el factor entrópico sea mayor, en valor absoluto, que el factor entálpico. Eso se consigue viendo a partir de qué temperatura el sistema ya no está en equilibrio, sino que se desplaza hacia la derecha de forma espontánea:

A partir de:

$$\Delta G_R^0 = 0 \rightarrow \Delta H^0 = T\,\Delta S^0 \rightarrow T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0};$$

$$T = \frac{54\,270\ \text{J}}{86{,}5\ \text{J/K}};\ T = 627{,}4\ \text{K}\ \text{(temperatura de equilibrio)}$$

Para temperaturas superiores a 627,4 (superiores a 355 ºC), el proceso será espontáneo.

**48. Justifica la veracidad o no de las siguientes afirmaciones:**

***a)* En algunas reacciones, el calor de reacción a presión constante equivale a la variación de energía interna.**

***b)* Si un sistema absorbe calor y no realiza trabajo, su energía interna aumenta.**

***c)* El calor de vaporización siempre es mayor a volumen constante que a presión constante.**

***d)* Las entalpías de formación de un compuesto pueden ser positivas o negativas.**

***e)* La entalpía estándar de formación del Hg (s) es cero.**

***f)* La evaporación es un proceso exotérmico; por eso, nos refrescamos cuando estamos mojados y el agua se evapora con el aire.**

***g)* La entalpía de disolución del $NH_4NO_3$ es de +26,2 kJ/mol; por eso, su disolución se utiliza para enfriar el entorno.**

***h)* La condensación es un proceso espontáneo.**

***i)* Todas las reacciones exotérmicas son espontáneas.**

***j)* En las reacciones espontáneas la variación de entropía es positiva.**

***k)* La vaporización del agua es un proceso entrópico y endotérmico; por eso solo es espontáneo a partir de cierta temperatura.**

***l)* La reacción de combustión del butano es espontánea a cualquier temperatura.**

***m)* Muchas reacciones endotérmicas son espontáneas a altas temperaturas.**

***n)* Para una determinada reacción en la que $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$, un aumento de temperatura favorece la espontaneidad de la reacción.**

*a)* Verdadero, ya que $Q_p = Q_V + \Delta nRT$; si $\Delta n = 0$, se cumple que $Q_p = Q_V$ y $Q_V = \Delta U$.

*b)* Verdadero, ya que $\Delta U = \Delta Q + W$; si $W = 0$ y $\Delta Q > 0$, ya que el sistema absorbe calor, $\Delta U > 0$.

*c)* Verdadero, ya que $\Delta V > 0$, y, por tanto, el sistema se ahorra la energía en vencer la presión atmosférica. También se puede justificar a partir de la ecuación: $Q_p = Q_V + p\Delta V \Leftrightarrow Q_p = Q_V + W$; si $W < 0$ (trabajo de expansión), se cumple que $Q_p < Q_V$.

*d)* Verdadero. Habitualmente, las entalpías de formación son negativas, porque la sustancia formada es energéticamente más

estable que los elementos de partida; pero también puede haber compuestos con entalpía de formación positiva.

*e)* Falso. En condiciones estándar, el mercurio es líquido, no sólido.

*f)* Falso. Es un proceso endotérmico, y por eso nos «refrescamos». El calor que absorbe el agua al evaporarse lo «coge» de nuestro cuerpo, por eso este se refresca.

*g)* Verdadero. Al ser un proceso endotérmico necesita absorber calor del entorno, y por tanto lo enfría.

*h)* En la condensación se libera calor ($\Delta H < 0$), pero disminuye la entropía ($\Delta S < 0$), ya que las partículas abandonan el estado gaseoso y pasan al estado líquido. A temperaturas bajas, el término $T\ \Delta S$ puede ser menor en valor absoluto que el término $\Delta H$, y por tanto ser un proceso espontáneo.

*i)* Falso. Que una reacción sea exotérmica ($\Delta H < 0$) favorece la espontaneidad ($\Delta G < 0$), pero no la asegura.

*j)* Falso. Un aumento de entropía también favorece la espontaneidad de la reacción, pero no la asegura, ya que puede haber reacciones espontáneas con disminución de la entropía del sistema. Podemos asegurar la espontaneidad de un proceso si aumenta la entropía del Universo, no solo del sistema.

*k)* Verdadero. En este caso $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$. Cuanto mayor sea la temperatura, mayor será el efecto entrópico y más posibilidades habrá de que $\Delta G < 0$.

*l)* Falso. Sabemos que en la combustión del butano $\Delta H < 0$, pero a partir de su ecuación de combustión:

$$C_4H_{10}\,(g) + 13/2\ O_2\,(g) \rightarrow 5\ H_2O\ (l) + 4\ CO_2\,(g)$$

previsiblemente $\Delta S < 0$ , ya que se forman 4 moles de sustancias gaseosas y había 7,5 moles como reactivos.

Según eso, la combustión solo es espontánea a temperaturas bajas, ya que a partir de una determinada temperatura el término entrópico ($T\ \Delta S$) será en valor absoluto mayor que el término entálpico, y por lo tanto $\Delta G > 0$ y dejará de ser espontánea.

*m)* Verdadero. Siempre que el proceso se realice con aumento de la entropía del sistema. En ese caso, el término entrópico ($T\ \Delta S$) será en valor absoluto mayor que el término entálpico, y por tanto $\Delta G < 0$ y la reacción será espontánea.

*n)* Falso. La temperatura no influye; siempre será espontánea.

## Radiación solar y efecto invernadero Cuestiones

**1. Sabiendo que el radio medio de la Tierra es 6 370 km, determina la superficie terrestre:**

***a)* $510 \cdot 10^6$ m$^2$; *b)* $5{,}1 \cdot 10^{14}$ m$^2$; *c)* $1{,}1 \cdot 10^{12}$ m$^2$**

Respuesta *b)*.

A partir de la expresión: $S = 4\pi R^2 \rightarrow S = 4 \cdot \pi \cdot (6{,}37 \cdot 10^6)^2$ m$^2$;

$S = 5{,}1 \cdot 10^{14}$ m$^2$.

**2. A partir de los datos del texto, halla la energía solar media que recibe el conjunto de la Tierra en un día primaveral:**

***a)* $1{,}51 \cdot 10^{22}$ J; *b)* $3 \cdot 10^{22}$ J; *c)* $6{,}2 \cdot 10^{22}$ J**

Respuesta *a)*.

Suponemos que al ser «día primaveral» el Sol incide 12 horas sobre la superficie terrestre. Según eso:

$$5{,}1 \cdot 10^{14}\ \text{m}^2 \cdot \frac{1\,400\ \text{J}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \cdot \frac{3\,600\ \text{s}}{\text{hora}} \cdot \frac{12\ \text{horas}}{\text{día}} \cdot \frac{49}{100} =$$

$$= 1{,}51 \cdot 10^{22}\ \text{J}.$$

**3. La superficie de la provincia de Guadalajara es de 12 170 km$^2$. Si se aprovechara la milésima parte de la energía solar media que recibe esa provincia en un segundo, ¿a cuántos julios equivaldría?**

***a)* $8{,}35 \cdot 10^{12}$ J; *b)* $1{,}7 \cdot 10^{13}$ J; *c)* $8{,}35 \cdot 10^9$ J**

Respuesta *c)*.

Teniendo en cuenta los datos del texto:

$$12\,170 \cdot 10^6\ \text{m}^2 \cdot \frac{1\,400\ \text{J}}{\text{m}^2\ \text{s}} \cdot \frac{49}{100} \cdot 10^{-3} = 8{,}35 \cdot 10^9\ \text{J/s}$$

**4. Sabiendo que, por término medio, la entalpía de combustión de un litro de gasolina es de 34 800 J, la energía obtenida en el apartado anterior equivale a la combustión de:**

***a)* $2{,}4 \cdot 10^5$ litros de gasolina; *b)* $4{,}2 \cdot 10^5$ litros;**
***c)* $2{,}4 \cdot 10^6$ litros**

Respuesta *a)*.

Estableciendo la relación correspondiente:

$$8{,}35 \cdot 10^9\ \text{J} \cdot \frac{1\ \text{litro gasolina}}{34\,800\ \text{J}} = 2{,}4 \cdot 10^5\ \text{litros de gasolina}$$

en cada segundo.

**5. En la provincia de Guadalajara está la Central Nuclear de Trillo, con una potencia nominal de 1 000 MW. Si se aprovechara esa milésima parte de la potencia absorbida por la radiación solar en la provincia de Guadalajara, ¿a cuántas centrales nucleares como la de Trillo equivaldría?**

***a)* 8 centrales nucleares; *b)* 0,08 centrales; *c)* 800 centrales.**

Respuesta *a)*.

De idéntica manera:

$$\frac{8{,}35 \cdot 10^9\ \text{J/s}}{1\,000 \cdot 10^6\ \text{W}} \approx 8\ \text{centrales nucleares.}$$

## Actividades

**1. Escribe las expresiones de velocidad para las siguientes reacciones en términos de la desaparición de los reactivos y de la aparición de los productos:**

***a)*** **$2\ HCl\ (aq) + Mg(OH)_2\ (s) \rightarrow MgCl_2\ (aq) + 2\ H_2O\ (l)$**

***b)*** **$3\ H_2\ (g) + N_2\ (g) \rightarrow 2\ NH_3\ (g)$**

***c)*** **$4\ NH_3\ (g) + 5\ O_2\ (g) \rightarrow 4\ NO\ (g) + 6\ H_2O\ (g)$**

*a)* $v = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[HCl]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[Mg(OH)_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[MgCl_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$

*b)* $v = -\frac{1}{3}\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[N_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}$

*c)* $v = -\frac{1}{4}\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} = -\frac{1}{5} - \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{4}\frac{\Delta[NO]}{\Delta t} = \frac{1}{6}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$

**2. Para una determinada reacción: A → Productos, se han obtenido los datos de la tabla. Calcula el orden de reacción y la constante de velocidad:**

| [A] (mol $L^{-1}$) | (mol $L^{-1}$ $s^{-1}$) |
|---|---|
| 0,01 | 0,040 |
| 0,02 | 0,16 |
| 0,04 | 0,64 |

Al duplicarse la concentración, la velocidad aumenta 4 veces; por tanto, el orden de reacción es 2.

$$v = k\,[A]^2;\ k = \frac{v}{[A]^2} = -\frac{0,16}{0,02^2} = 400$$

**3. Calcula los valores que tendrían todas las especies de la tabla del Ejemplo 2 a los 50 minutos.**

$[A]_{50'} = 2 \cdot e^{-0,01 \cdot 50} = 1,213$

$[B] = 1 \cdot e^{-0,01 \cdot 50} = 0,606$

$[C] = 3\ ([B_0] - [B]) = 3 \cdot (1 - 0,606) = 1,18$

$[D] = [B_o] - [B] = 1 - 0,606 = 0,394$

**4. Contesta cuál es el orden global de una reacción cuya ecuación de velocidad es $v = k[A]^2\ [B]^3$. Di también el orden parcial respecto a los dos reactivos A y B.**

El orden global de la reacción es 5, que es la suma de los órdenes parciales (2, frente al compuesto A, y 3, debido al compuesto B).

Hay que aclararles a los alumnos que este problema es teórico, ya que un orden total con ese valor es casi imposible que se dé, ya que implica el choque de 5 moléculas o átomos al mismo tiempo y con las condiciones precisas.

**5. El periodo de semirreacción de la descomposición del peróxido de benzoilo, que sigue una cinética de orden dos, es de 19,8 minutos a 100 °C. ¿Cuál será la constante de velocidad en $min^{-1}$ de dicha reacción?**

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0};\quad 19,8 = \frac{1}{k[A_0]};\quad k = \frac{1}{19,8\,[A_0]}$$

El $t_{1/2}$ dependerá de la concentración inicial del peróxido de benzoilo.

**6. ¿Cuál será la vida media de un compuesto «A» que se descompone para formar los compuestos B y C a través de un proceso de primer orden, sabiendo que a 25 °C la constante de velocidad para dicho proceso es de 0,045 $s^{-1}$?**

$$A \rightarrow B + C$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k};\quad t_{1/2} = \frac{0,693}{k} = \frac{0,693}{0,045\ s^{-1}} = 15,4\ s$$

**7. La descomposición en fase gaseosa del óxido nitroso ($N_2O$) ocurre en dos etapas elementales:**

| Etapa 1 | Etapa 2 |
|---|---|
| $N_2O \rightarrow N_2 + O\bullet$ | $N_2O + O\bullet \rightarrow N_2 + O_2$ |

**Experimentalmente se comprobó que la ley de velocidad es: $v = k\ [N_2O]$.**

***a)*** **Escribe la ecuación para la reacción global.**

***b)*** **Explica cuáles son las especies intermedias.**

***c)*** **¿Qué puede decirse de las velocidades relativas de las etapas 1 y 2?**

*a)* $2\ N_2O \rightleftarrows 2\ N_2 + O_2$

*b)* El O•

*c)* La velocidad de la etapa 1.ª es la que controla la ecuación de velocidad y, por tanto, será la más lenta.

**8. Para el equilibrio dado, ¿qué probabilidad tiene de ser correcta la ecuación de velocidad siguiente?**

$$4\ HBr + O_2 \rightleftarrows 2\ H_2O + 2\ Br_2;\ v = k\ [HBr]^4\ [O_2]$$

Ninguna, pues requiere el choque de 5 moléculas con la oportuna orientación y energía suficiente, lo cual es prácticamente imposible.

**9. En la reacción de formación del amoniaco, ¿podríamos asegurar que la reacción es de orden cuatro? ¿Por qué?**

No, por la misma razón que acabamos de explicar:

$$N_2 + 3\ H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

sería muy complicado que en la etapa elemental que controlara la velocidad y, por tanto, la cinética chocasen 3 moléculas de $H_2$ y 1 de $N_2$ con la orientación y energía suficiente.

**10. ¿Cuál será el aumento de velocidad de una reacción en la que se duplica la concentración de reactivo, si la reacción es de segundo orden respecto a él?**

Cuatro veces, ya que:

$v = k\ [A]^2 = k\ A^2;\qquad v' = k\ [2A]^2 = k\ 4\ A^2$

**11. La constante de velocidad de una reacción de primer orden es 7,02 · $10^{-1}$ $s^{-1}$ a 350 K. ¿Cuál será la constante de velocidad a 700 K si la energía de activación es 50,2 kJ/mol?**

$$\ln\frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R}\left[\frac{T_1 - T_2}{T_1T_2}\right];$$

$$\ln\frac{7{,}02 \cdot 10^{-1}}{k_2} = \frac{50{,}2 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}{8{,}314 \text{ J/mol K}} \cdot \left(\frac{350 - 700}{350 \cdot 700}\right)$$

$$k_2 = 5{,}52 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$$

**12. La energía de activación de una reacción química a 25 °C es de 50 kJ/mol. Determina cuánto aumenta la constante de velocidad de dicha reacción si la temperatura aumenta a 40 °C.**

$$\ln\frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R}\left[\frac{T_1 - T_2}{T_1T_2}\right];$$

$$\ln\frac{k_1}{k_2} = \frac{50 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}{8{,}314 \text{ J/K mol}} \cdot \left[\frac{298 - 313}{298 \cdot 313 \text{ K}}\right];$$

$$\frac{k_1}{k_2} = 0{,}38; \quad k_1 = 0{,}38\, k_2$$

**13. A 20 °C, la constante de velocidad para la descomposición de una sustancia es 3,2 · $10^{-6}$ $s^{-1}$, mientras que su valor a 50 °C es de 7,4 · $10^{-6}$ $s^{-1}$. Calcula la energía de activación de la misma. ¿Podrías decir cuál es el orden total de la reacción?**

$$\ln\frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \cdot \left[\frac{T_1 - T_2}{T_1T_2}\right];$$

$$\ln\frac{3{,}2 \cdot 10^{-6}}{7{,}4 \cdot 10^{-6}} = \frac{E_a}{8{,}314}\left(\frac{293 - 323}{293 \cdot 323}\right); \quad E_a = 21\,978 \text{ J/mol}$$

**14. A 600 K, el valor de la constante de velocidad de la descomposición de una sustancia A es:**

$$k = 0{,}55 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

***a)* ¿Cuál es la velocidad de descomposición de la sustancia a esta temperatura, si [A] = 3 · $10^{-3}$ mol $L^{-1}$?**

***b)* Si a 625 K la constante de velocidad es $k$ = 1,50 L $mol^{-1}$ $s^{-1}$, ¿cuánto vale la energía de activación $E_a$?**

***c)* Fijándote en las unidades de la constante, ¿serías capaz de decir qué cinética (su orden) sigue la descomposición de A?**

*a)* $$v = k\,[A]^2\,;$$

$$v = 0{,}55 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1} \cdot (3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})^2 =$$

$$= 4{,}65 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

*b)* $E_a$ = 261 572,6 J /mol = 261,6 kJ/mol

*c)* Una cinética de 2.º orden.

## Cuestiones y problemas

**1. ¿Cuál crees que es la explicación de que los alimentos y medicinas se deban guardar en «sitio fresco»? Razona la respuesta.**

Las bajas temperaturas evitan que la descomposición de los alimentos se haga a una velocidad apreciable. Por ello, los alimentos, sobre todo en verano, hay que guardarlos a baja temperatura, ya que la temperatura favorece un aumento en la velocidad de reacción:

$$k = A\, e^{-\text{Ea/RT}}$$

Un aumento de T favorece la velocidad de reacción porque la energía cinética de las moléculas aumenta, y con ello el número de choques efectivos entre las mismas. Por otra parte, la energía que adquieren las moléculas con el aumento de T hace que muchas de ellas recuperen la energía de activación, con lo que, según la ecuación de Arrhenius, aumentará la $k$ de velocidad, y con ello la velocidad de reacción. En definitiva:

$$\uparrow \text{T} \Rightarrow \uparrow \text{e}^{-\text{Ea/RT}} \Rightarrow \uparrow k \Rightarrow \uparrow \text{v}$$

**2. Explica brevemente el significado de los siguientes conceptos cinéticos:**

***a)* Velocidad de reacción.**

***b)* Ecuación de velocidad.**

***c)* Energía de activación.**

***d)* Orden de reacción.**

*a)* La velocidad de una reacción química se mide como la variación de la concentración de reactivos o productos con el tiempo.

*b)* La ecuación que relaciona las concentraciones con la velocidad se denomina ecuación de velocidad; no puede determinarse a partir de la reacción estequiométrica, solo experimentalmente.

*c)* La energía de activación es la mínima energía que han de alcanzar las moléculas de los reactivos para transformarse en el complejo activado (especie intermedia), y terminar dando los productos.

*d)* Los órdenes de reacción son los exponentes a que están elevadas las concentraciones de las sustancias que intervienen en la reacción en la ecuación de velocidad. Como ya se ha indicado, solo pueden determinarse experimentalmente.

**3. La reacción en fase gaseosa A + B → C + D es endotérmica, y su ecuación cinética es: $v = k\,[A]^2$. Justifica si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:** PAU

***a)* El reactivo A se consume más rápido que el B.**

***b)* Un aumento de presión total produce un aumento de la velocidad de la reacción.**

***c)* Una vez iniciada la reacción, la velocidad de reacción es constante si la temperatura no varía.**

***d)* Por ser endotérmica, un aumento de temperatura disminuye la velocidad de reacción.**

*a)* Falsa. Por definición $v = -d[A]/dt = -d[B]/dt$, por tanto, las concentraciones de A y B cambian a igual velocidad; también

por la estequiometría de la reacción, se consumen mol a mol, luego desaparecen al mismo ritmo.

*b)* Verdadera. $[A] = \frac{n_A}{V} = \frac{n_A p}{n_T RT}$, luego un aumento de presión produce un aumento de [A] y, por tanto, de la velocidad.

*c)* Falsa. La velocidad depende de la T y de la [A]. Al producirse la reacción, disminuye la [A] y, por tanto, la velocidad irá disminuyendo.

*d)* Falsa. A través de la ecuación de Arrhenius, la temperatura produce siempre un aumento de la constante de velocidad y, por tanto, de la velocidad de reacción. También puede justificarse porque los aspectos termodinámicos no influyen en la cinética.

**4. Define velocidad, orden y molecularidad de una reacción química. Explica sus posibles diferencias para el caso: $2\ NO_2\ (g) + F_2\ (g) \rightleftarrows 2\ NO_2F\ (g)$ y justifica cómo se lograría aumentar más la rapidez de la reacción: duplicando la cantidad inicial de dióxido de nitrógeno o duplicando la cantidad inicial de flúor.**

*a)* Se define la velocidad de reacción como el cambio en la concentración de reactivo o producto por unidad de tiempo. Cuando los coeficientes estequiométricos no coinciden, como ocurre en nuestro ejemplo, las concentraciones varían a diferentes velocidades:

$$v = \frac{1}{2}\frac{\Delta[NO_2F]}{\Delta t} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[F_2]}{\Delta t}$$

Cuando la velocidad de una reacción química se puede expresar por una ecuación del tipo:

$$v = k\ [A]^{\alpha}\ [B]^{\beta},$$

siendo A y B las sustancias reaccionantes, se llama orden de reacción a la suma de $\alpha$ y $\beta$. Hay que tener en cuenta que $\alpha$ y $\beta$ no tienen por qué ser iguales a los coeficientes estequiométricos. En nuestro ejemplo, el orden de reacción es 2.

La molecularidad de una reacción está relacionada con los mecanismos de reacción. En una reacción elemental, la molecularidad está relacionada con el número total de especies que intervienen como reactivos en la etapa elemental. En nuestro ejemplo, como la ecuación de velocidad indica que es un mecanismo por etapas y no se da información sobre los intermedios de reacción, no se puede decir cuál es la molecularidad.

*b)* De acuerdo con la ecuación de la velocidad de reacción, la velocidad de reacción se aumentaría en el mismo grado duplicando la cantidad inicial de dióxido de nitrógeno sobre la cantidad de flúor.

**5. Se determinó experimentalmente que a la reacción: $2\ A + B \rightarrow P$, sigue la ecuación de velocidad $v = k\ [B]^2$. Contesta de forma razonada si las siguientes proposiciones son verdaderas o falsas:** PAU

***a)* La velocidad de desaparición de B es la mitad de la velocidad de formación de P.**

***b)* La concentración de P aumenta a medida que disminuyen las concentraciones de A y B.**

***c)* El valor de la constante de velocidad es función solamente de la concentración inicial de B.**

***d)* El orden total de la reacción es 3.**

*a)* Dado que la velocidad relativa de formación o descomposición de una especie frente a otra es inversamente proporcional a sus coeficientes estequiométricos $-v_A/2 = -v_B/1 = v_P/1$, es evidente que :

$v_B = v_P$, por tanto, la propuesta es falsa.

*b)* La segunda propuesta es cierta, pues P se forma al consumirse A y B.

*c)* El valor de *k* solo depende de la energía de activación y de la temperatura; por tanto es falsa.

*d)* El orden total es 2 porque el exponente de la concentración es 2; por tanto, es falsa.

**6. Expresa la ecuación diferencial de velocidad para los siguientes procesos:**

***a)*** $N_2O_4\ (g) \rightarrow 2\ NO_2\ (g)$

***b)*** $4\ PH_3\ (g) \rightarrow P_4\ (g) + 6\ H_2\ (g)$

*a)* $v = -\frac{\Delta[N_2O_4]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t}$

*b)* $v = -\frac{1}{4}\frac{\Delta[PH_3]}{\Delta t} = \frac{\Delta[P_4]}{\Delta t} = \frac{1}{6}\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t}$

**7. Da una explicación razonada al hecho de que, al aumentar la temperatura de una reacción, se produzca un gran aumento de la velocidad de reacción.**

Al aumentar T, aumenta la energía de las moléculas, ya que: $E_c = 3/2\ K_BT$, y al aumentar T, aumenta una de las dos condiciones que se deben dar en una reacción química. Por otra, parte al aumentar la $E_c$, aumenta la rapidez y la probabilidad de que el número de choques efectivos aumente es aún mayor.

**8. La reacción en fase gaseosa $2\ A + B \rightleftarrows 3\ C$ es una reacción elemental, y por tanto de orden 2 respecto a A, y de orden 1 respecto a B.** PAU

***a)* Formula la expresión para la ecuación de la velocidad.**

***b)* Indica las unidades de la velocidad de reacción y de la constante cinética.**

***c)* Justifica cómo afecta a la velocidad de reacción un aumento de la temperatura, a volumen constante.**

***d)* Justifica cómo afecta a la velocidad de reacción un aumento del volumen, a temperatura constante.**

*a)* $v = k\ [A]^2\ [B]$

*b)* Unidades de $v$ = mol $L^{-1}\ s^{-1}$ ; unidades de $k = L^{-2}\ mol^{-2}\ s^{-1}$

*c)* Según la teoría de Arrhenius, un aumento de la temperatura produce un aumento en la constante cinética, *k;* por tanto, se producirá también un aumento en la velocidad de reacción.

*d)* Un aumento de volumen produce una disminución en las concentraciones de las especies reaccionantes A y B, y por lo tanto la velocidad de reacción disminuye.

**9. Para la reacción en fase gaseosa ideal:**

PAU

**$A + B \rightarrow C + D$, cuya ecuación cinética o ley de velocidad es $v = k$ [A], indica cómo varía la velocidad de reacción:**

***a)* Al disminuir el volumen del sistema a la mitad.**

***b)* Al variar las concentraciones de los productos sin modificar el volumen del sistema.**

***c)* Al utilizar un catalizador.**

***d)* Al aumentar la temperatura.**

*a)* Al disminuir el volumen a la mitad, la [A] se duplica y, por tanto, la velocidad también.

*b)* No varía, ya que la velocidad depende solo de la [A].

*c)* Se aumenta la velocidad de reacción porque se disminuye la energía de activación.

*d)* La velocidad de reacción aumenta con el aumento de la temperatura porque aumenta el número de partículas para la que los choques son eficaces.

**10. Para la reacción en fase gaseosa:**

PAU

$$CO + NO_2 \rightarrow CO + NO$$

**la ecuación de velocidad es $v = k\ [NO_2]^2$. Justifica si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:**

***a)* La velocidad de desaparición del CO es igual que la velocidad de desaparición del $NO_2$.**

***b)* La constante de velocidad no depende de la temperatura porque la reacción se produce en fase gaseosa.**

***c)* El orden total de la reacción es 2.**

***d)* Las unidades de la constante de velocidad serán: mol $L^{-1}$ $s^{-1}$.**

*a)* Verdadera. $v = -d\ [CO]\ /dt = -d\ [NO_2]\ /dt$, porque la estequiometría es 1:1.

*b)* Falsa. La constante de velocidad, *k,* es función de la T según Arrhenius y no del estado físico de los reactivos o productos.

*c)* Verdadera. A la vista de la ecuación de velocidad, $v = k\ [NO_2]^2$, el orden total es 2.

*d)* Falsa. $k = v/[NO_2]^2 = (\text{mol L}^{-1}\text{ s}^{-1})/(\text{mol L}^{-1})^2 = \text{L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$.

**11. La reacción: $2\ X + Y \rightarrow X_2Y$ tiene orden de reacción 2 y 1 respecto a los reactivos X e Y, respectivamente.**

PAU

***a)* ¿Cuál es el orden total de reacción? Escribe la ecuación de velocidad del proceso.**

***b)* ¿Qué relación existe entre la velocidad de desaparición de X y la de aparición de $X_2Y$?**

***c)* ¿En qué unidades se puede expresar la velocidad de esta reacción? ¿Y la constante de velocidad?**

***d)* ¿De qué factor depende el valor de la constante de velocidad de esta reacción?**

*a)* El orden total de reacción es 3. La ecuación de velocidad de la reacción es $v = k\ [X]^2\ [Y]$.

*b)* Ya que por cada mol de productos $X_2Y$ desaparecen 2 moles de reactivo X, la relación entre las velocidades de formación de $X_2Y$ y de desaparición de X será:

Velocidad de desaparición de X = 2; velocidad de aparición de $X_2Y$ o $-d[X]/\ dt = 2d[X_2Y]/dt$

*c)* La velocidad de reacción se puede expresar en unidades de concentración · tiempo $^{-1}$, por ejemplo:
mol $L^{-1}$ $s^{-1}$. Se trata de una reacción de orden 3, por tanto, las unidades de k son de:

concentración $^{-2}$ tiempo $^{-1}$, normalmente, $L^2$ mol $^{-2}$ s $^{-1}$

*d)* La constante de velocidad solo depende de la temperatura, según la ecuación de Arrhenius.

**12. Explica la diferencia que existe entre la reacción estequiométrica y la ecuación cinética de velocidad en un proceso elemental y en otro global.**

En las reacciones elementales coinciden los órdenes de reacción de los reactivos con sus coeficientes estequiométricos; se producen en un solo choque o en una sola etapa. En un proceso elemental, la ecuación cinética de velocidad coincide con la ecuación estequiométrica; y en uno global no tiene por qué coincidir, y de hecho en la mayoría de los casos no coincide, con la ecuación de velocidad.

**13. Si a una reacción le añadimos un catalizador positivo, razona si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas:**

***a)* La entalpía de la reacción aumenta.**

***b)* Varía el orden de la reacción.**

***c)* La velocidad de reacción aumenta.**

***d)* Se modifica el mecanismo de la reacción.**

*a)* Incorrecto. El catalizador no afecta a los estados energéticos inicial y final de la reacción, sino exclusivamente a la energía de activación que, al rebajarla, hace que la reacción transcurra con mayor velocidad.

*b)* Incorrecta. El orden de reacción depende de los coeficientes de las moléculas reaccionantes en el proceso elemental que normalmente es el más lento de todos los que componen el mecanismo de reacción.

*c)* Correcto. El catalizador aumenta la velocidad de reacción porque disminuye la energía de activación.

*d)* Correcto. El catalizador modifica el mecanismo de la reacción, posibilitando que esta transcurra a través de una serie de etapas elementales con cinéticas más favorables que las que se darían en su ausencia.

**14. En la reacción: $N_2 + 3\ H_2 \rightarrow 2\ NH_3$, el nitrógeno está reaccionando con una velocidad de 0,4 moles/min.**

***a)* ¿A qué velocidad está reaccionando el hidrógeno? ¿Con qué velocidad se está formando el amoniaco?**

***b)*** **¿Con esos valores sería posible proponer valores adecuados para los exponentes $\alpha$ y $\beta$ de la ecuación:**

$$v = k\ [N_2]^{\alpha}\ [H_2]^{\beta}$$

**o se necesitarían más datos?**

$$v = \frac{\Delta[N_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{3}\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}$$

*a)* $0{,}4 = -\frac{1}{3}\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t}$ $\Rightarrow$ que la velocidad de desaparición $H_2 = 3 \cdot 0{,}4 = 1{,}2$ mol/L

$0{,}4 = \frac{1}{2}\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}$ $\Rightarrow$ que la velocidad de aparición $NH_3 = 2 \cdot 0{,}4 = 0{,}8$ mol/L

*b)* Deberíamos conocer qué le ocurre a la velocidad del proceso si manteniendo constante la $[N_2]$ duplicamos la $[H_2]$ y viceversa.

**15. La velocidad de una reacción entre sustancias gaseosas: $A + B \rightarrow C$ se expresa como:**

$$v = k\ [A]\ [B]^2$$

**En función de esa ecuación, contesta a las siguientes preguntas:**

***a)*** **¿Cuál es el orden de la reacción respecto al compuesto A? ¿Y respecto al B?**

***b)*** **¿Esa reacción es bimolecular?**

***c)*** **¿Un cambio de temperatura afectaría a esta reacción?**

***d)*** **Si se duplicara la concentración del compuesto A, ¿cómo se modificaría la velocidad de reacción? ¿Y si se duplicara al compuesto B?**

*a)* 1 y 2, respectivamente.

*b)* Sí, porque intervienen 2 moléculas en la ecuación cinética.

*c)* Sí, porque un cambio de T afecta a la $E_c$, ya que afecta a $k$.

*d)* Aumentaría 2 y 4 veces, respectivamente.

**16. Se han realizado en el laboratorio tres reacciones, las cuales han dado las siguientes energías de activación:**

| Experimento | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|
| $E_a$ (J) | 15 | 20 | 40 |

**Indica cuál de las tres reacciones será la más rápida y qué efecto producirá un aumento de temperatura en cada una de ellas.**

La reacción mas rápida será la del experimento 1, porque es la que tiene menor $E_a$.

Un aumento de T será más efectivo y, por tanto, producirá una mayor velocidad de reacción en el experimento 3 que en el 2 o en el 1, en este orden, ya que para que la misma ecuación, es decir, igual $E_a$, realizada a dos velocidades distintas y aplicando la ecuación de Arrhenius, tenemos:

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Exp-1: $\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{15}{8{,}3} \cdot \left(\frac{1}{100} - \frac{1}{200}\right) \Rightarrow \ln\frac{k_2}{k_1} = 9 \cdot 10^{-3}$

Exp-2: $\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{20}{8{,}3} \cdot \left(\frac{1}{100} - \frac{1}{200}\right) \Rightarrow \ln\frac{k_2}{k_1} = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$

Exp-3: $\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{40}{8{,}3} \cdot \left(\frac{1}{100} - \frac{1}{200}\right) \Rightarrow \ln\frac{k_2}{k_1} = 2{,}4 \cdot 10^{-2}$

Es decir, la relación de las constantes de velocidad aumenta con la energía de activación para un mismo intervalo de temperaturas.

**17. En presencia del tetracloruro de carbono, el pentaóxido de dinitrógeno se disocia en oxígeno molecular y dióxido de nitrógeno. Experimentalmente, se ha comprobado que la cinética de este proceso es de primer orden respecto del reactivo y que la constante de velocidad a 45 °C vale $6{,}08 \cdot 10^{-4}$.**

***a)*** **¿Qué unidades tiene esa constante de velocidad?**

***b)*** **Determina el valor de la velocidad de la reacción, a esa temperatura, si la concentración inicial de pentaóxido de dinitrógeno es 0,25 M.**

***c)*** **Si se aumentara la temperatura, ¿aumentaría la velocidad de reacción?**

***d)*** **Si la concentración inicial disminuyera hasta 0,05 M, ¿en cuánto se modificaría la velocidad de reacción? ¿Por qué?**

$[N_2O_5] = 0{,}25$ M; $\quad 2\ N_2O_5 \rightarrow 4\ NO_2 + O_2$

$$v = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = \frac{1}{4}\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

*a)* $v = k\ [N_2O_5]$; $\frac{\text{mol L}^{-1}}{\text{s}} = \text{k mol L}^{-1}$; $k = \text{s}^{-1}$

*b)* Como es 1er orden:

$v = k\ [A]$; $v = 6{,}08 \cdot 10^{-4} \cdot (0{,}25) = 1{,}52 \cdot 10^{-4}$ mol L$^{-1}$ s$^{-1}$

*c)* Sí, porque al aumentar T aumenta $k$ y $v$ es directamente proporcional a $k$.

*d)* $v = 6{,}08 \cdot 10^{-4} \cdot (0{,}05) = 3{,}04 \cdot 10^{-5}$ mol L$^{-1}$ s$^{-1}$

**18. Mediante un diagrama de energía-coordenada de la reacción, justifica si la velocidad de reacción depende de la diferencia de energía entre:** PAU

***a)*** **Reactivos y productos, en cualquier estado de agregación.**

***b)*** **Reactivos y productos, en su estado estándar.**

***c)*** **Reactivos y estado de transición.**

***d)*** **Productos y estado de transición.**

La velocidad de reacción depende exclusivamente del valor de la energía de activación (que es la diferencia de energía entre la que tiene el estado de transición —o el punto más alto en valor

energético de la reacción— y la energía de los reactivos) y de la temperatura. Por lo tanto, las respuestas son:

*a)* y *b)* Falsas. Porque no depende de la energía de los productos, en ningún caso, y menos aún de la que corresponde al estado estándar, que no se da en todos los márgenes de temperatura.

*c)* Verdadera. Por lo anteriormente expuesto.

*d)* Falsa. Sería verdadera si nos referimos a la reacción inversa, puesto que en ella los productos se comportan como reactivos.

**19. En la reacción: a A + b B → Productos, se obtuvieron los siguientes resultados:**

| Experimento | [A] (mol $L^{-1}$) | [B] (mol $L^{-1}$) | $v$ (mol $L^{-1}$ $s^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,25 | 0,25 | 0,015 |
| 2 | 0,50 | 0,25 | 0,030 |
| 3 | 0,25 | 0,50 | 0,060 |
| 4 | 0,50 | 0,50 | 0,120 |

**Explica razonadamente cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas:**

***a)* La reacción es de primer orden respecto a A.**

***b)* La reacción es de primer orden respecto a B.**

***c)* El orden total de la reacción es 3.**

***d)* La ecuación de velocidad es $v = k$ [A] $[B]^2$.**

***e)* El valor de la constante de velocidad es:**

$$k = 0{,}96 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}.$$

*a)* Es correcta, ya que de los experimentos 1 y 2 se deduce que manteniendo constante la [B] y duplicando la [A], la velocidad de reacción se duplica.

*b)* No es correcta, ya que de los experimentos 1 y 3 se deduce que, manteniendo constante la [A] y al duplicar la [B], la velocidad del proceso se ve multiplicada por 4, lo que implica que el orden de reacción respecto a B es 2.

*c)* Correcta: $v = k[A]\,[B]^2$ orden total $1 + 2 = 3$.

*d)* Correcta.

*e)* Correcta:

$0{,}015 = k \cdot [0{,}25] \cdot [0{,}25]^2$, de donde: $k = 0{,}96$ mol$^{-2}$ L$^2$ s$^{-1}$

**20. La reacción de formación del HI es bimolecular según la reacción: $H_2 + I_2 \rightarrow 2$ HI, ¿se podría asegurar que si la energía de las moléculas reaccionantes $H_2$ e $I_2$ es elevada, la reacción se producirá con alto rendimiento?**

No, porque los factores que intervienen en el rendimiento de la reacción son dos: 1) energía y 2) orientación adecuada. Se precisan los dos para que la reacción se produzca con alto rendimiento.

**21. En la reacción $2\,NO + O_2 \rightleftarrows 2\,NO_2$ a una determinada temperatura, se ha obtenido la siguiente información:**

| [NO] inicial (mol/L) | [$O_2$] inicial (mol/L) | Velocidad inicial (mol/L s) |
|---|---|---|
| 0,020 | 0,010 | 0,028 |
| 0,020 | 0,020 | 0,057 |
| 0,040 | 0,020 | 0,224 |
| 0,010 | 0,020 | 0,014 |

**Calcula el orden total de la reacción y su constante de velocidad.**

La ecuación de velocidad para esta reacción será:

$$v = k\,[NO]^x\,[O_2]^y$$

Siendo $x$ e $y$ los órdenes parciales de reacción, cuyo valor se ha de calcular y sumar para obtener el orden total.

Para ello, se realiza el cociente entre velocidades de reacción, tomadas 2 a 2, manteniendo la concentración de uno de los reactivos constante, de la siguiente manera:

$$v_2/v_1 = 0{,}057/0{,}028 = 2$$

Y a su vez, expresando las velocidades en función de las ecuaciones de velocidad, se puede escribir:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{[k \cdot (0{,}020)^x \cdot (0{,}020)^y]}{[k \cdot (0{,}020)^x \cdot (0{,}010)^y]}$$

Igualando ambas expresiones se tiene: $2y = 2$; de donde: $y = 1$.

Del mismo modo, se procede con otro par de valores y expresiones de velocidad:

$$v_3/v_2 = 0{,}224/0{,}057 = 3{,}93$$

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{[k \cdot (0{,}020)^x \cdot (0{,}020)^y]}{[k \cdot (0{,}020)^x \cdot (0{,}010)^y]}$$

De donde: $2x = 4 = 2^2$; $x = 2$.

Y la ecuación de velocidad, quedaría:

$$v = k\,[NO]^2\,[O_2]$$

Siendo el orden total de reacción:

$$n = x + y = 2 + 1 = 3$$

De la expresión de velocidad para cualquiera de los datos dados, y puesto que ya se conocen los órdenes parciales, se deduce el valor de *k:*

$$k = v_1/[(NO)^x\,(O_2)^y]$$

$$k = 0{,}028/(0{,}020^2 \cdot 0{,}010)$$

$$k = 7\,000 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$$

**22. Una reacción tiene a 80 °C una energía de activación de 50 kJ/mol, y una velocidad de $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ mol/L s. ¿Cuál sería su velocidad si se añadiera un catalizador que redujera su energía de activación en 1/3 de la original? (R = 8,31 J/mol K.)**

Inicialmente: $v = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$ mol/L s

$E_a = 50$ kJ/mol $= 50\,000$ J/mol

T = 80 °C = 353 K

Al final, tras añadir un catalizador: $v' = ?$

$$E_a' = 50\,000/3 \text{ J/mol; T} = 353 \text{ K}$$

se escriben las expresiones de la constante de velocidad en función de la energía de activación para los dos estados:

$$k = A\ e^{(-Ea/R\,T)}$$

$$k' = A\ e^{(-E'a/R\,T)}$$

Y suponiendo que la reacción que tiene lugar es: $A + B \rightleftarrows C$,

se escriben las ecuaciones de velocidad:

$$v = k\ [A]^x\ [B]^y$$

$$v' = k'\ [A]^x [B]^y$$

Se dividen, en primer lugar, las expresiones de las constantes, y se sustituyen la temperatura, R y la energía de activación, obteniendo:

$$\frac{k}{k'} = \frac{A\ e^{(-Ea/RT)}}{A\ e^{(-E'a/RT)}} = \frac{e^{(-50000/3{,}31\cdot 353)}}{e^{\left(\frac{-50000}{3}/3{,}31\cdot 353\right)}}$$

$$\frac{k}{k'} = e^{(-11{,}36)} = 1{,}16 \cdot 10^{-5}$$

Y, de igual forma, se dividen las expresiones de las velocidades:

$$\frac{v}{v'} = \frac{k[A]^x\ [B]^y}{k'[A]^x\ [B]^y}$$

De donde se tiene: $v/v' = k/k'$

Y como: $k/k' = 1{,}16 \cdot 10^{-5}$

$v' = v/1{,}16 \cdot 10^{-5} = 1{,}3 \cdot 10^{-5}/1{,}16 \cdot 10^{-5}$

$v = 1{,}12 \text{ mol L}^{-1}\text{ s}^{-1}$

Como era de esperar, la velocidad aumenta al añadir un catalizador.

**23. En la reacción $2\ NO + 2\ H_2 \rightleftarrows N_2 + 2\ H_2O$, a 1 100 K, se obtuvieron los siguientes datos:** PAU

| [NO]inicial (mol/L) | [$H_2$]inicial (mol/L) | Velocidad inicial (mol/ L s) |
|---|---|---|
| 0,005 | 0,0025 | $3 \cdot 10^{-5}$ |
| 0,015 | 0,0025 | $9 \cdot 10^{-5}$ |
| 0,015 | 0,010 | $3{,}6 \cdot 10^{-4}$ |

**Calcula el orden de reacción y el valor de la constante de velocidad.**

La ecuación de velocidad para la reacción dada será:

$$v = k\ [H_2]^a\ [NO]^b$$

Donde «*a*» y «*b*» son los órdenes parciales de la reacción, que solo pueden determinarse experimentalmente; para ello se recurre a los datos de la tabla.

Se plantean las ecuaciones de velocidad para dos casos en los que la concentración de uno de los reactivos sea la misma, determinando el orden parcial del otro reactivo:

$$3 \cdot 10^{-5} = k \cdot (0{,}005)^a \cdot (0{,}0025)^b$$

$$9 \cdot 10^{-5} = k \cdot (0{,}015)^a \cdot (0{,}0025)^b$$

Dividiendo ambas expresiones, se tiene: $1/3 = (1/\ 3)^a$

De donde: $a = 1$

Lo mismo se hace para averiguar el valor de «*b*»:

$$9 \cdot 10^{-5} = k \cdot (0{,}015)^a \cdot (0{,}0025)^b$$

$$3{,}6 \cdot 10^{-4} = k \cdot (0{,}015)^a \cdot (0{,}010)^b$$

$1/4 = (1/4)^b$

Por lo tanto: $b = 1$

Luego: órdenes parciales: $a = 1$, $b = 1$

Orden total: $a + b = 2$

Y ahora la *k* se halla con una de las tres ecuaciones de velocidad:

$$9 \cdot 10^{-5} = k \cdot (0{,}015) \cdot (0{,}0025)$$

Obteniendo: $k = 2{,}4$

**24. Completa la siguiente tabla de valores correspondientes a una reacción: $A + 3\ B \rightarrow C$, la cual es de primer orden respecto a A y de segundo orden respecto a B.**

| Experimento | [A] (mol $L^{-1}$) | [B] (mol $L^{-1}$) | *v* (mol $L^{-1}$ $s^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,10 | 0,30 | 0,030 |
| 2 | – | 0,60 | 0,120 |
| 3 | 0,30 | – | 0,090 |
| 4 | 0,40 | – | 0,300 |

$$k = \frac{v}{[A]\ [B]^2} = \frac{0{,}030}{0{,}10 \cdot (0{,}30)^2} = 3{,}33 \text{ mol}^{-2}\text{ L}^2\ \text{ s}^{-1}$$

$$[A] = \frac{v}{k\ [B]^2} = \frac{0{,}120}{3{,}33 \cdot (0{,}60)^2} = 0{,}10 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[B] = \sqrt{\frac{v}{k[A]}} = \sqrt{\frac{0{,}090}{3{,}33 \cdot 0{,}30}} = 0{,}30 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[C] = \sqrt{\frac{v}{k[A]}} = \sqrt{\frac{0{,}300}{3{,}33 \cdot 0{,}40}} = 0{,}47 \text{ mol L}^{-1}$$

**25. Elige la/las respuestas correctas de entre las siguientes. Cuando a una reacción se le añade un catalizador:**

***a)* Disminuye el calor de reacción.**

***b)* Se hace $\Delta G$ más negativo y, por tanto, la reacción es más espontánea.**

***c)* Aumenta únicamente la velocidad de reacción.**

***d)* Aumentan en la misma proporción las dos velocidades, directa e inversa.**

*a)* Un catalizador no afecta a las variables de estado: $\Delta H$, $\Delta G$ o $\Delta S$; por tanto, las respuestas *a)* y *b)* son falsas.

*b)* El efecto del catalizador es hacer disminuir la $E_a$, con lo que se conseguiría antes el estado de transición y el equilibrio de reacción; esto nos lleva a deducir que aumentará la velocidad de reacción, tanto directa como inversa, con el fin de conseguir antes el equilibrio.

**26. Completa la siguiente tabla de valores correspondientes a una reacción: A + B → C, que es de primer orden respecto a A y respecto a B.**

| Experiencia | [A] (mol $L^{-1}$) | [B] (mol $L^{-1}$) | $v$ (mol $L^{-1}$ $s^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,10 | 0,20 | $5{,}8 \cdot 10^{-5}$ |
| 2 | – | 0,30 | $2{,}17 \cdot 10^{-4}$ |
| 3 | 0,40 | – | $1{,}16 \cdot 10^{-4}$ |

La ecuación de velocidad será: $v = k\,[A]\,[B]$

Sustituyendo los valores de la experiencia-1 tenemos:

$$5{,}8 \cdot 10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1} = k \cdot 0{,}10\ \text{mol L}^{-1} \cdot 0{,}20\ \text{mol L}^{-1}$$

de donde:

$$k = 2{,}9 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}^{-1}\ \text{L s}^{-1}$$

En la experiencia 2 la [A] será:

$$2{,}17 \cdot 10^{-4} = 2{,}9 \cdot 10^{-3}\,[A] \cdot 0{,}30 \Rightarrow [A] = 0{,}25\ \text{mol/L}$$

En la experiencia 3 la [B] será:

$$1{,}16 \cdot 10^{-4} = 2{,}9 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}40 \cdot [B] \Rightarrow [B] = 0{,}10\ \text{mol/L}$$

**27. El estudio experimental de una reacción entre los reactivos A y B ha dado los siguientes resultados:**

| Experiencia | [A] (mol $L^{-1}$) | [B] (mol $L^{-1}$) | $v$ (mol $L^{-1}$ $s^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,05 | 0,05 | $1{,}27 \cdot 10^{-4}$ |
| 2 | 0,10 | 0,05 | $2{,}54 \cdot 10^{-4}$ |
| 3 | 0,10 | 0,10 | $5{,}08 \cdot 10^{-4}$ |

**Determina: *a)* la ecuación de velocidad; *b)* el valor de la constante de velocidad.**

*a)* Analizando la tabla observamos que la duplicar al [A] manteniendo constante la [B], la velocidad se duplica, lo que indica que la velocidad es proporcional a [A].

Si se duplica la [B] manteniendo constante la [A], la velocidad se duplica, lo que indica que la velocidad es proporcional a [B].

La ecuación de velocidad será por tanto: $v = k\,[A]\,[B]$, orden total = 2.

*b)* Despejando *k*, tenemos:

$$k = \frac{v}{[A][B]} = \frac{1{,}27 \cdot 10^{-4}}{0{,}05 \cdot 0{,}05} = 5{,}08 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}^{-1}\ \text{L s}^{-1}$$

**28. Para una determinada reacción general, A → Productos, se han obtenido los siguientes datos:**

| [A] (mol $L^{-1}$) | 0,02 | 0,03 | 0,05 |
|---|---|---|---|
| $v$ (mol $L^{-1}$ $s^{-1}$) | $4{,}8 \cdot 10^{-6}$ | $1{,}08 \cdot 10^{-5}$ | $3{,}0 \cdot 10^{-5}$ |

**Calcula: *a)* el orden de reacción; b*)* el valor de la constante de velocidad.**

*a)* La ecuación de velocidad será: $v = k\,[A]^{\alpha}$, por tanto:

$$4{,}8 \cdot 10^{-6} = k\,(0{,}02)^{\alpha}$$
$$1{,}08 \cdot 10^{-5} = k\,(0{,}03)^{\alpha}$$

Dividiendo ambas entre sí:

$$\frac{1{,}08 \cdot 10^{-5}}{4{,}8 \cdot 10^{-6}} = \frac{(0{,}03)^{\alpha}}{(0{,}02)^{\alpha}}$$

de donde: $2{,}25 = (1{,}5)^{\alpha}$, y tomando logaritmos $\alpha = 2$.

*b)* Sustituyendo valores en la ecuación de segundo orden:

$$v = k\,[A]^2,$$

tenemos:

$4{,}8 \cdot 10^{-6} = k\,(0{,}02)^2$, de donde $k = 0{,}012\ \text{mol}^{-1}\ \text{L s}^{-1}$

**29. La ecuación de velocidad de la reacción de hidrogenación del etileno para dar etano es:**

$$v = k\,[C_2H_4]\,[H_2]$$

**¿Cómo afectará a la velocidad de reacción un aumento al doble de la presión, si la temperatura es constante?**

Un aumento de presión a T constante implica una disminución de volumen, ya que:

$$\frac{pV}{T} = cte.$$

Si $T = cte. \Rightarrow pV = cte.$ Al aumentar la presión el volumen debe disminuir para que su producto siga siendo constante. Al disminuir el volumen, aumenta la concentración y, por tanto, aumenta la velocidad de reacción. En este caso, un aumento al doble de la presión implicaría una disminución del volumen a la mitad, y la concentración de etileno e hidrógeno aumentarán al doble, con lo que:

$$v = k\,[2\ C_2H_4]\,[2\ H_2] = 4\,[C_2H_4]\,[H_2]$$

**30. Razona si es correcta la siguiente afirmación: «Cuando en una reacción se desprende gran cantidad de energía, es decir, la reacción es fuertemente exotérmica, se produce a gran velocidad».**

No tiene por qué ser cierto. Lo que sí es muy probable es que la reacción se produzca espontáneamente, pero puede que la energía de activación de la misma sea muy alta, en cuyo caso el proceso se producirá lentamente. Un claro ejemplo de ello es la producción de $NH_3$, cuyo proceso es exotérmico y necesita la ayuda de catalizadores apropiados para que se produzca a una velocidad que sea rentable industrialmente.

## Para profundizar

**31. Calcula la energía de activación para una reacción cuya velocidad se multiplica por 4 al pasar la temperatura de 290 K a 312 K.**

Llamamos $c^x$ a la expresión que presentan las concentraciones en la ecuación de velocidad para dos temperaturas diferentes:

$$v_1 = k_1\,c^x \ \text{ y } \ v_2 = k_2\,c^x$$

Suponemos que al variar la T no varía la cinética de reacción lo que sí varía es la *k,* por ello hemos puesto $k_1$ y $k_2$. Dividiendo ambas entre sí, tenemos:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1}$$

y dado que $v_2 = 4\ v_1$

tenemos que: $\dfrac{k_2}{k_1} = 4$

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$

sustituyendo valores:

$$\ln 4 = \frac{E_a}{8\,306} \cdot \left(\frac{1}{290} - \frac{1}{312}\right)$$

de donde: $E_a = 47\,379$ J/mol

**32. En una reacción A → Productos, la concentración de A desciende desde 10 mol L$^{-1}$ en el instante inicial hasta 2 moles/L a los 50 segundos. Calcula la velocidad de desaparición de A.**

$$v = -\frac{\Delta[\mathrm{A}]}{\Delta t} = -\frac{[2-10]}{50} = 0{,}16\ \mathrm{mol\ L^{-1}\ s^{-1}}$$

**33. Si tienes dos reacciones en las que la $E_a$ de la primera vale 100 kJ y la energía de activación de la segunda vale 50 kJ, ¿cuál será más rápida a temperatura ordinaria? ¿Cómo influirá un aumento de temperatura en ambas reacciones?**

A temperatura ordinaria será más rápida aquella que tenga menor $E_a$. Un aumento de la temperatura influirá más en la reacción que tiene mayor $E_a$, ya que:

$$\left.\begin{aligned} aT_1\,k_1 &= A e^{-\mathrm{Ea/RT_1}} \\ aT_2\,k_2 &= A e^{-\mathrm{Ea/RT_2}} \end{aligned}\right\} T_2 > T_1;\quad \ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

La $E_a$ es un factor directamente proporcional a la *k,* y a mayor $E_a$ mayor será el ln k.

**34. Si el periodo de semirreacción del peróxido de benzoilo es de 438 minutos a 70 °C, ¿cuál es la energía de activación en kJ/mol para la descomposición del peróxido de benzoilo, sabiendo que la constante de reacción a 70 °C vale 1,58 · 10$^{-3}$ min$^{-1}$ y a 100 °C vale 3,5 · 10$^{-2}$ min$^{-1}$?**

PAU

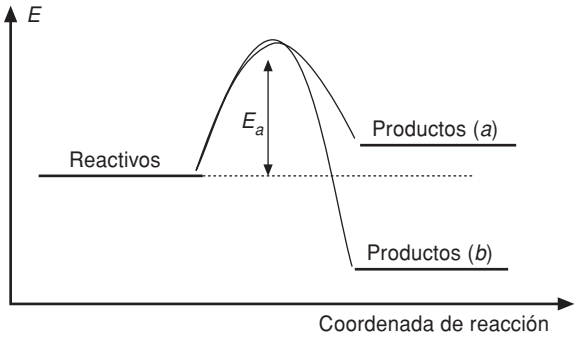
$$\ln\frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1T_2}\right);\ E_a = R\left(\frac{T_1T_2}{T_1 - T_2}\right)\ \ln\frac{k_1}{k_2}$$

$$E_a = 0{,}8314\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}\ K} \cdot \left(\frac{343\ K \cdot 373\ K}{373\ \mathrm{k} - 343\ K}\right)\ln\frac{0{,}0350\ \mathrm{min^{-1}}}{0{,}00158\ \mathrm{min^{-1}}} =$$

$$= 110\ \mathrm{kJ/mol}$$

**35. ¿Es posible que una reacción endotérmica y otra exotérmica tengan la misma energía de activación? Ayúdate de un dibujo para dar tu respuesta.**

Sí es posible:




Reacción endotérmica $\Delta H > 0$.

Reacción exotérmica $\Delta H < 0$.

La $E_a$ es la misma para ambos casos.

**36. Una sustancia A se descompone siguiendo una cinética de primer orden, y su periodo de semirreacción es de 30 minutos. Halla el tiempo necesario para que la concentración se reduzca a la décima parte de la inicial.**

Al ser de primer orden se cumple:

$$\ln\frac{[\mathrm{A_0}]}{[\mathrm{A}]} = k\,t$$

$$\ln\frac{[\mathrm{A_0}]}{\frac{[\mathrm{A}]}{[2]}} = k \cdot 30;\ k = \frac{0{,}69}{30} = 0{,}023\ \mathrm{min^{-1}}$$

$$\ln\frac{[\mathrm{A_0}]}{\frac{[\mathrm{A_0}]}{[10]}} = 0{,}023 \cdot t,\ \text{de donde } t = \frac{\ln\ 10}{0{,}023} = 100\ \mathrm{min}$$

**37. Si la cinética anterior fuera de segundo orden y el periodo de semirreacción fuera igualmente de 30 minutos, calcula el tiempo necesario para que se redujera a la quinta parte la concentración inicial.**

Si fuera de segundo orden se cumpliría:

$$\frac{1}{[\mathrm{A_0}]} = \frac{1}{[\mathrm{A_0}]} + k\,t \rightarrow \frac{1}{\frac{[\mathrm{A_0}]}{2}} = \frac{1}{[\mathrm{A_0}]} + 30t$$

$$\frac{1}{[\mathrm{A_0}]} = 30k \rightarrow k = \frac{1}{30[\mathrm{A_0}]}$$

$$\frac{1}{\frac{[\mathrm{A_0}]}{5}} - \frac{1}{[\mathrm{A_0}]} = \frac{1}{30[\mathrm{A_0}]} \cdot t \rightarrow \frac{4}{[\mathrm{A_0}]} = \frac{t}{30[\mathrm{A_0}]}$$

De donde: $t = 30 \cdot 4 = 120$ minutos

**38. La reacción A → B es de segundo orden. Cuando la concentración de A es 0,01 M, la velocidad de formación de B es de 2,8 · 10$^{-4}$ mol L$^{-1}$ s$^{-1}$. Calcula la constante de velocidad. Si la velocidad de esta reacción se duplica al pasar de 40 °C a 50 °C, calcula la energía de activación del proceso.**

$$v = k\,[A]^2\ ;\ 2{,}8 \cdot 10^{-4} = k_1\,[0{,}01]^2;\ k_1 = 2{,}8$$

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{8{,}306}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right);\ \frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1};\ \frac{2v_1}{v_1} = \frac{k_2}{2{,}8};\ k_2 = 5{,}6$$

$$\ln\frac{5{,}6}{2{,}8} = \frac{E_a}{8{,}306}\left(\frac{1}{313} - \frac{1}{323}\right) \Rightarrow E_a = 58\,200{,}8\ \text{J/mol}$$

**39. El periodo de semirreacción para una reacción de segundo orden con reactivo único, es de 1 h 30 min, cuando la concentración inicial de A es de 0,1 M. Halla la constante de velocidad del proceso.**

A → Productos; $v = k\,[A]^2$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + k\,t;\quad \frac{1}{\frac{[A_0]}{2}} = \frac{1}{[A_0]} + 90 \cdot 60\ k$$

$$\frac{1}{[A_0]} = 5\,400\ k;$$

$$k = \frac{1}{0{,}1 \cdot 5\,400\ \text{s}} = 1{,}85 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$$

**40. En una reacción del tipo: a A + b B → Productos, estudiada experimentalmente en el laboratorio, se obtuvieron los siguientes valores:**

| Experimento | [A] (M) | [B] (M) | Velocidad (mol $L^{-1}$ $s^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,02 | 0,01 | 0,00044 |
| 2 | 0,02 | 0,02 | 0,00146 |
| 3 | 0,04 | 0,02 | 0,00352 |
| 4 | 0,04 | 0,04 | 0,01408 |

***a)*** **Calcula el orden de reacción respecto del compuesto A, del compuesto B, y el orden de reacción global.**

***b)*** **Calcula la constante de velocidad.**

***c)*** **Calcula la energía de activación si se sabe que la constante de velocidad se multiplica por 74 al subir la temperatura de 300 a 400 K.**

***d)*** **Indica la forma en que la presencia de un catalizador afecta a: la velocidad de la reacción, la energía de la reacción, $\Delta H$, $\Delta S$ y $\Delta G$.**

$$aA + bB \rightarrow \quad \text{Productos}$$

Analizando los datos de la tabla vemos que, al duplicar la [B] manteniendo constante la [A], la velocidad aumenta 4 veces, lo que implica que el orden de reacción respecto a B es 2.

*a)* Relación de experimentos 1 y 2:

$$v = k[A]^x\,[B]^y$$

Dividiendo la segunda entre la primera nos queda:

$4v = k[A]^x\,[2B]^y;\ 4 = \dfrac{2^y \cdot B^y}{B^y} \Rightarrow 4 = 2^y \Rightarrow y = 2;$ por tanto, $v = [A]^x\,[B]^2$

Al duplicar la [A] manteniendo constante la [B], la velocidad aumenta 2 veces, lo que implica que el orden de reacción respecto a A es 1.

La ecuación de velocidad será: $v = [A]\,[B]^2$

El orden total de reacción será: 1 + 2 = 3

*b)* $4{,}4 \cdot 10^{-4} = k\,[0{,}02] \cdot [0{,}01]^2$; de donde: $k = 220\ \text{mol}^{-2}\,\text{L}^2\,\text{s}^{-1}$

*c)* $\dfrac{v_2}{v_1} = \dfrac{k_2}{k_1};\qquad k_2 = 74\ k_1$

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{8{,}306}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right);$$

$$\ln\frac{74\,k_1}{k_1} = \frac{E_a}{8{,}306}\left(\frac{1}{300} - \frac{1}{400}\right)$$

De donde: $E_a = 42\,900$ J/ mol

*d)* A la velocidad de reacción afecta haciéndola más rápida si el catalizador es positivo. En los demás factores no afecta de ninguna manera.

**41. A 500 K, la descomposición de un compuesto A es de orden 2, la velocidad de desaparición es de 0,004 mol $L^{-1}$ $s^{-1}$. Escribe la ecuación cinética y calcula el valor de la constante.**

$$A \rightarrow \quad \text{Productos}$$

*a)* $v = k\,[A]^2$

*b)* $0{,}04 = k\,[0{,}01]^2$, de donde $k = 4$

**42. Para la reacción de formación del HI a 400 °C, a partir de sus elementos $H_2$ e $I_2$, la energía de activación vale 196,8 kJ/mol. Calcula el aumento que experimentará la velocidad de dicha reacción al elevar la temperatura a 500 °C.**

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{8{,}306} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right);$$

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{196{,}8 \cdot 10^3}{8{,}306} \cdot \left(\frac{1}{673} - \frac{1}{773}\right)$$

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = 4{,}554 \Rightarrow \frac{k_2}{k_1} = 95{,}057$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} \Rightarrow \frac{v_2}{v_1} = 95{,}057 \Rightarrow v_2 = 95\ v_1$$

## Obtención del polietileno
## Cuestiones

**1. Escribe las leyes de velocidad para las tres etapas elementales del proceso que acabamos de describir.**

**Iniciación** $\quad$ **$R_2 \rightarrow 2\ R\bullet$**
$v = k_i\,[R_2]$

**Propagación** $\quad$ **$M_1\bullet + M \rightarrow M_2\bullet$**
$v = k_p\,[M_1\bullet]\,[M]$

**Terminación** $\quad$ **$M'\bullet + M''\bullet \rightarrow M'\text{–}\,M''$**
$v = k_t\,[M'\bullet]\,[M''\bullet]$

**2. ¿Qué condición favorecería el crecimiento de polietilenos de elevada masa molecular?**

Hay muchas condiciones que determinan el tamaño de la cadena de polietileno pero, al alcance de los alumnos, se puede mencionar que la presencia de poca cantidad del iniciador (con lo que se empiezan muy pocas cadenas) unida a una gran concentración de etileno (que impide que se choquen los radicales que se están formando, por una simple cuestión de que entre tantas moléculas no se «encuentran») hace que las cadenas sean mucho más largas y, por lo tanto, que se obtenga un polietileno con mayor masa molecular.

**3. En el texto se afirma sobre la masa molecular del polietileno: «entre miles y cientos de miles de gramos». Elige entre las siguientes opciones las que sean correctas.**

***a)* Está bien expresado.**

***b)* Deberíamos cambiar «gramos» por «umas».**

***c)* Deberíamos cambiar «gramos» por «gramos/moléculas».**

***d)* Deberíamos cambiar «gramos» por «gramos/mol».**

Cualquiera de las dos opciones *b)* y *d)* sería correcta, sin serlo ni la *a)* ni la *c)*. Entre ellas parece más clara y define mejor el concepto de masa molecular la *d),* aunque la *b)* podría mejorarse poniendo umas/molécula. Sin embargo, al ser prácticamente imposible que las moléculas presentes del polietileno tengan todas la misma longitud y, por lo tanto, la misma masa molecular, es más correcta la expresión gramos/mol que define la masa molecular media del polietileno presente.

## Actividades

**1. Evalúa el rendimiento de los siguientes equilibrios escribiendo las constantes:**

***a)*** **$2\ O_3\ (g) \rightleftarrows 3\ O_2\ (g)$ $K_c = 2{,}54 \cdot 10^{12}$ $T = 2\,000\ °C$**

***b)*** **$Cl_2\ (g) \rightleftarrows Cl\ (g) + Cl\ (g)$ $K_c = 1{,}4 \cdot 10^{-38}$ $T = 25\ °C$**

***c)*** **$CO\ (g) + H_2O\ (g) \rightleftarrows H_2\ (g) + CO_2\ (g)$ $K_c = 5{,}10$ $T = 800\ °C$**

*a)* $2\ O_3\,(g) \rightleftarrows 3\ O_2\,(g)$ $K_c = 2{,}54 \cdot 10^{12}$ $T = 2\ 000\ °C$

La expresión de la constante es:

$$K_C = \frac{[O_2]^3}{[O_3]^2} = 2{,}54 \cdot 10^{12}$$

Por ser tan alto el valor de la constante, deducimos que en el equilibrio la concentración de $O_2$ es mucho mayor que la de $O_3$, por lo que el rendimiento de la reacción es muy alto.

*b)* $Cl_2\,(g) \rightleftarrows Cl\,(g) + Cl\,(g)$ $K_c = 1{,}4 \cdot 10^{-38}$ $T = 25\ °C$

La expresión de la constante es: $K_C = \dfrac{[Cl]^2}{[Cl_2]} = 1{,}4 \cdot 10^{-38}$

Por ser tan bajo el valor de la constante, deducimos que en el equilibrio la concentración de $Cl_2$ es mucho mayor que la de Cl monoatómico, por lo que el rendimiento de la reacción es muy bajo.

c) $CO\,(g) + H_2O\,(g) \rightleftarrows H_2\,(g) + CO_2\,(g)$ $K_c = 5{,}10$ $T = 800\ °C$

La expresión de la constante es: $K_c = \dfrac{[CO_2]\,[H_2]}{[CO]\,[H_2O]} = 5{,}10$

Por ser un valor de la constante intermedio, deducimos que en el equilibrio las concentraciones de $CO_2$, $H_2$, CO y $H_2O$ deben ser similares, por lo que el rendimiento de la reacción es medio, ligeramente por encima del 50 %, ya que la constante es mayor que uno.

**2. Se coloca una mezcla de 0,500 moles de $H_2$ y 0,500 moles de $I_2$ en un recipiente de acero inoxidable de 1,0 litros de capacidad a 430 °C. Calcula las concentraciones de $H_2$, $I_2$ y HI en el equilibrio. La constante de equilibrio para la reacción $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2\ HI$ es de 54,3 a esa temperatura.**

Ya que sabemos la cantidad de moles de los reactivos y el volumen del recipiente, podemos rellenar la tabla de concentraciones de reactivos y producto a lo largo de la reacción.

| | $H_2$ (g) + | $I_2$ (g) | $\rightleftarrows$ | 2 HI (g) |
|---|---|---|---|---|
| Inicial (mol $L^{-1}$) | 0,500 | 0,500 | | 0 |
| Formado (mol $L^{-1}$) | 0 | 0 | | $2x$ |
| Gastado (mol $L^{-1}$) | $x$ | $x$ | | 0 |
| En el equilibrio (mol $L^{-1}$) | $0{,}500 - x$ | $0{,}500 - x$ | | $2x$ |

Aplicando la fórmula de $K_c$:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(2x)^2}{(0{,}500 - x)^2} = 54{,}3 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{2x}{0{,}500 - x} = \sqrt{54{,}3} = 7{,}37 \Rightarrow x = 0{,}393$$

Por tanto, las concentraciones en el equilibrio son para el HI de $2 \cdot 0{,}393 = 0{,}786$ mol $L^{-1}$ y para el $H_2$ y el $I_2 = 0{,}500 - 0{,}393 = 0{,}107$ mol $L^{-1}$.

**3. ¿Cuál será la constante de equilibrio para la siguiente reacción?**

$$2\ HI\ (g) \rightleftarrows H_2\ (g) + I_2\ (g),\ \text{a } 450\ °C$$

Con los datos que nos dan, solo podemos contestar con la expresión de la constante de equilibrio, que es:

$$K_c = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2}$$

**4. Conocidas las constantes de equilibrio a una determinada temperatura, de las reacciones:**

***a)*** **$C\ (s) + CO_2\ (g) \rightleftarrows 2\ CO\ (g)$ $K_p\ (a) = 1{,}3 \cdot 10^{14}$**

***b)*** **$COCl_2\ (g) \rightleftarrows CO\ (g) + Cl_2\ (g)$ $K_p\ (b) = 1{,}66 \cdot 10^2$**

**Calcula a la misma temperatura la $K_p$ para la reacción:**

$$C\ (s) + CO_2\ (g) + 2\ Cl_2\ (g) \rightleftarrows 2\ COCl_2\ (g)$$

La expresión de la constante de equilibrio de presiones para la reacción que nos dan es:

$$K_p = \frac{p^2_{COCl_2}}{p_{CO_2}\,p^2_{Cl_2}}$$

Si multiplicamos el numerador y el denominador por $P^2_{CO}$ y recolocamos nos queda:

$$K_p = \frac{p^2_{COCl_2}\ p^2_{CO}}{p_{CO_2}\ p^2_{Cl_2}\ p^2_{CO}} = \frac{p^2_{COCl_2}\ p^2_{CO}}{p_{CO_2}\ p^2_{Cl_2}\ p^2_{CO_2}} = \frac{p^2_{COCl_2}}{p^2_{Cl_2}\ p^2_{CO_2}} \cdot \frac{p^2_{CO}}{p_{CO_2}} =$$

$$= \frac{1}{K^2_{p(2)}} \cdot K_{p(1)} = \frac{K_{p(1)}}{K^2_{p(2)}} = \frac{1{,}33 \cdot 10^{14}}{(1{,}66 \cdot 10^2)^2} = 4{,}83 \cdot 10^9$$

En todo momento hemos ido buscando obtener las ecuaciones de las constantes $K_{p(1)}$ y $K_{p(2)}$.

El valor viene dado porque la reacción química pedida es la combinación de la reacción primera con la inversa de la reacción segunda, con el doble de valor de los coeficientes estequiométricos.

**5. Calcula el valor de $K_p$ suponiendo que a 250 °C el valor de $K_c$ para la reacción de descomposición del tetraóxido de dinitrógeno $N_2O_4\ (g) \rightleftarrows 2\ NO_2\ (g)$ vale 6.**

Para hallar $K_p$ aplicamos la fórmula que relaciona $K_p$ y $K_c$, sabiendo que el incremento de moles estequiométricos gaseosos es $2 - 1 = 1$.

$$K_p = K_c\,(R\,T)^{\Delta n} \Rightarrow K_p = 6 \cdot (0{,}082 \cdot 523)^1 = 2{,}6 \cdot 10^2$$

No ponemos 257 porque el valor de la constante solo tiene una cifra significativa.

**6. En un reactor de 2,5 litros se introducen 72 gramos de $SO_3$. Cuando se alcanza el equilibrio:**

**$SO_3\,(g) \rightleftarrows SO_2\,(g) + \frac{1}{2}\,O_2\,(g)$, y a 200 °C, se observa que la presión total del recipiente es de 18 atmósferas. Calcula $K_c$ y $K_p$ para el equilibrio anterior a 200 °C.**

Primero calculamos la concentración inicial de $SO_3$, que es:

$$c_0 = \frac{\frac{m}{M_m}}{V} = \frac{\frac{72\text{ g}}{80\text{ g mol}^{-1}}}{2{,}5\text{ L}} = 0{,}36\text{ mol L}^{-1}$$

y con ella la presión inicial:

$$pV = nRT \Leftrightarrow p_0 = \frac{n}{V}RT = c_0RT =$$

$$= 0{,}36\text{ mol L}^{-1} \cdot 0{,}082\,\frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} \cdot 473\text{ K} = 14{,}0\text{ atm}$$

Aplicando el equilibrio con presiones:

| | $SO_3\,(g)$ | $\rightleftarrows$ | $SO_2\,(g)$ + | $1/2\,O_2\,(g)$ |
|---|---|---|---|---|
| Inicial (atm) | 14 | | 0 | 0 |
| Gastado (atm) | $p$ | | 0 | 0 |
| Formado (atm) | 0 | | $p$ | $1/2\,p$ |
| En el equilibrio (atm) | $14 - p$ | | $p$ | $1/2\,p$ |

La presión total en el equilibrio es:

$$14 - p + p + 1/2\,p = 14 + 1/2\,p = 18\text{ atm.}$$

De donde se deduce que $p = 8$ atm.

Por tanto, la expresión de $K_p$ (sin unidades, ya que así lo recomiendan la mayoría de las Universidades) queda:

$$K_p = \frac{p_{SO_2}\,p_{O_2}^{1/2}}{p_{SO_3}} = \frac{8\text{ atm} \cdot (4\text{ atm})^{1/2}}{6\text{ atm}} = 2{,}7$$

Para hallar $K_c$ aplicamos la fórmula que relaciona $K_p$ y $K_c$, sabiendo que el incremento de moles estequiométricos gaseosos es $1{,}5 - 1 = 0{,}5$.

$$K_c = K_p\,(R\,T)^{-\Delta n} \Rightarrow K_c = 2{,}7 \cdot (0{,}082 \cdot 473)^{-0{,}5} = 0{,}43$$

**7. La $K_p$ para la reacción de descomposición del $N_2O_4$ (g) en $NO_2$ (g) vale 0,32 a 308 K. Calcula la presión a la cual el $N_2O_4$ (g) se halla disociado en un 25 %.**

Aplicando el equilibrio con presiones y teniendo en cuenta que está disociado un 25 %:

| | $N_2O_4\,(g)$ | $\rightleftarrows$ | $2\,NO_2\,(g)$ |
|---|---|---|---|
| Inicial (atm) | $p_0$ | | 0 |
| Formado (atm) | 0 | | $2\,p$ |
| Gastado (atm) | $p = 0{,}25\,p_0$ | | 0 |
| En el equilibrio (atm) | $p_0 - p = 0{,}75\,p_0$ | | $2\,p = 0{,}5\,p_0$ |

La presión total en el equilibrio es:

$$0{,}75\,p_0 + 0{,}5\,p_0 = 1{,}25\,p_0 = p_{eq}.$$

$$K_p = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{(0{,}5\,p_0)^2}{0{,}75\,p_0} = 0{,}32 \Rightarrow 0{,}25\,p_0^2 = 0{,}24\,p_0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow p_0 = 0{,}96\text{ atm}$$

A una presión inicial de 0,96 atm, y una presión final de 1,2 atm, se cumple que el $N_2O_4$ se encuentra disociado en un 25 %.

Es importante darse cuenta de que, como la presión y la concentración están en proporción directa, la tabla de equilibrio se puede representar tanto con concentraciones como con presiones.

**8. El yoduro de hidrógeno se descompone a 400 °C de acuerdo con la ecuación:**

**$2HI\,(g) \rightleftarrows H_2\,(g) + I_2\,(g)$, siendo el valor de $K_c = 0{,}0156$. Una muestra de 0,6 moles de HI se introducen en un matraz de 1 L, y parte del HI se descompone hasta que el sistema alcanza el equilibrio. Calcula:**

***a)* La concentración de cada especie en el equilibrio.**

***b)* La $K_p$ y la presión total en el equilibrio.**

Ya que sabemos la cantidad de moles del reactivo y el volumen del recipiente (0,6 mol /1 L = 0,6 mol $L^{-1}$), podemos rellenar la tabla de concentraciones de reactivo y productos a lo largo de la reacción.

| | $2\,HI\,(g)$ | $\rightleftarrows$ | $H_2\,(g)$ + | $I_2\,(g)$ |
|---|---|---|---|---|
| Inicial (mol $L^{-1}$) | 0,6 | | 0 | 0 |
| Gastado (mol $L^{-1}$) | $2x$ | | 0 | 0 |
| Formado (mol $L^{-1}$) | 0 | | $x$ | $x$ |
| En el equilibrio (mol $L^{-1}$) | $0{,}6 - 2x$ | | $x$ | $x$ |

*a)* Aplicando la fórmula de $K_c$:

$$K_c = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{(x)^2}{(0{,}6 - 2x)^2} = 0{,}0156 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{x}{0{,}6 - 2x} = \sqrt{0{,}0156} = 0{,}12 \Rightarrow x = 0{,}058$$

Por tanto, las concentraciones en el equilibrio son para el $H_2$ y el $I_2$ = 0,058 mol $L^{-1}$ y para el HI de:

$$0{,}6 - 2 \cdot 0{,}058 = 0{,}484\text{ mol L}^{-1}.$$

*b)* Para hallar $K_p$ aplicamos la fórmula que relaciona $K_p$ y $K_c$, sabiendo que el incremento de moles estequiométricos gaseosos es $2 - 2 = 0$.

$$K_p = K_c\,(R\,T)^{\Delta n} \Rightarrow K_p = 0{,}0156 \cdot (0{,}082 \cdot 673)^0 = 0{,}0156$$

Siempre coinciden el valor de $K_p$ y $K_c$ cuando no hay variación en el número de moles estequiométricos.

La presión total se calcula aplicando la Ecuación de los gases perfectos a la suma de las concentraciones de cada una de las sustancias.

$$pV = \sum nRT \Rightarrow p \cdot 1\text{ L} =$$

$$= (0{,}058 + 0{,}058 + 0{,}484)\text{ mol} \cdot 0{,}082\,\frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} \cdot 673\text{ K}$$

De donde $p = 33$ atm.

**9. En un recipiente con volumen constante, se establece el equilibrio siguiente:**

$$Sb_2O_5\,(g) \rightleftarrows Sb_2O_3\,(g) + O_2\,(g);\ \Delta H > 0$$

**Explica razonadamente dos formas de aumentar la cantidad de $Sb_2O_3$ y qué le sucede a la constante de equilibrio si se eleva la temperatura.**

La reacción se desplaza hacia la derecha por los siguientes motivos:

Un aumento de la concentración de $Sb_2O_5$, una disminución de la concentración de $Sb_2O_3$ o de $O_2$ y un aumento de la temperatura (se favorece que se produzca la reacción endotérmica para eliminar el exceso de calor). En este caso la constante aumenta.

El aumento o disminución de presión o volumen del recipiente no varía la situación, por ser idéntico el número de moles estequiométricos gaseosos en ambos lados de la reacción.

**10. Al calentar el dióxido de nitrógeno se disocia, en fase gaseosa, en monóxido de nitrógeno y oxígeno.**

***a)* Formula la reacción que tiene lugar.**

***b)* Escribe la $K_p$ para esta reacción.**

***c)* Explica el efecto que producirá una disminución de la presión total sobre el equilibrio.**

***d)* Explica cómo se verá afectada la constante de equilibrio al disminuir la temperatura, sabiendo que la reacción es endotérmica.**

*a)* $2\ NO_2\ (g) \rightleftarrows 2\ NO\ (g) + O_2\ (g)$

*b)* $K_p = \dfrac{p^2_{NO}\ p_{O_2}}{p^2_{NO_2}}$

*c)* Como hay una menor presión, el equilibrio se desplaza hacia donde hay más moles estequiométricos gaseosos, para compensar ese efecto. Como ese lado del equilibrio es el de los productos, la reacción se desplaza hacia la derecha.

*d)* Como hay una menor temperatura, el equilibrio se desplaza hacia donde se produzca desprendimiento de calor para compensar ese efecto. Si la reacción directa es endotérmica, la inversa es exotérmica y será la que se produzca en mayor medida, por lo que las concentraciones del reactivo aumentarán al mismo tiempo que disminuyen las de los productos, por lo que la constante será menor. Hay que remarcar que la constante de equilibrio no es constante al variar la temperatura.

**11. En el equilibrio: $2\ NOBr\ (g) \rightleftarrows 2\ NO\ (g) + Br_2\ (g)$**

**Razona cómo variará el número de moles de $Br_2$ en el recipiente si:**

***a)* Se añade NOBr.** ***b)* Se aumenta el volumen del recipiente.**

***c)* Se añade NO.** ***d)* Se pone un catalizador.**

*a)* Para compensar cualquier efecto, un equilibrio se desplaza en sentido contrario al efecto inductor, por lo que el añadir NOBr al equilibrio conlleva que este tiende a hacerlo desaparecer, lo que sucede cuando la reacción se desplaza hacia la derecha.

*b)* Al aumentar el volumen del recipiente, disminuyen las concentraciones de todos los reactivos y productos, pero lo harán en mayor medida los que tienen mayores coeficientes estequiométricos. En nuestro caso, eso pasa con los productos, por lo que el equilibrio tiende a compensar ese efecto desplazando el equilibrio hacia la derecha.

Debemos puntualizar que los equilibrios no «se desplazan», sino que van variando los valores de las concentraciones presentes para que el producto de ellas en la expresión del cociente de reacción, y por tanto de la constante de equilibrio cuando este se restablece, se mantenga constante.

*c)* Es el efecto contrario al del apartado *a)* y, por tanto, el desplazamiento es hacia la izquierda.

*d)* Los catalizadores no varían el valor de la constante de equilibrio, sino solo la rapidez con el que este se alcanza, por lo que no desplaza la reacción en ningún sentido.

**12. Dada la siguiente reacción de equilibrio, razona si las afirmaciones son verdaderas o falsas:**

$$2\ SO_2\ (g) + O_2\ (g) \rightleftarrows 2\ SO_3\ (g)$$

***a)* Un aumento de la presión conduce a una mayor formación de $SO_3$.**

***b)* Una vez alcanzado el equilibrio, dejan de reaccionar las moléculas de $SO_2$ y $O_2$.**

***c)* El valor de $K_p$ es superior al de $K_c$ a temperatura ambiente.**

***d)* La expresión de la constante de equilibrio en función de las presiones parciales es:**

$$K_p = \frac{p^2_{SO_2}\ p_{O_2}}{p^2_{SO_3}}$$

*a)* Como hay una mayor presión, el equilibrio se desplaza hacia donde hay menos moles estequiométricos gaseosos para compensar ese efecto. Como ese lado del equilibrio es el de los productos, la reacción se desplaza hacia la derecha. Verdadero.

*b)* Falso. Los equilibrios siempre son dinámicos, reaccionando todos los compuestos continuamente. Lo que sucede es que las velocidades de la reacción directa e inversa son iguales.

*c)* Aplicando la fórmula que relaciona $K_p$ y $K_c$, sabiendo que el incremento de moles estequiométricos gaseosos es $2 - 3 = -1$:

$$K_p = K_c\ (R\ T)^{\Delta n} \Rightarrow (0{,}082 \cdot 273)^{-1} = 0{,}045 < 1$$

Como multiplicamos $K_c$ por un número menor que 1, el resultado debe ser menor, por lo que $K_p$ es menor, a temperatura ambiente, que $K_c$. (Lo hemos hecho para una temperatura de 0 °C, por lo que a temperatura ambiente —superior a 0 °C— también será menor, incluso en mayor cuantía.) Falso.

*d)* Falso. Es justo la contraria, puesto que las presiones de los productos han de ir en el numerador y las de los reactivos en el denominador.

$$K_p = \frac{p^2_{SO_3}}{p^2_{SO_2}\ p_{O_2}}$$

**13. Escribe la expresión del producto de solubilidad, $K_s$, de las siguientes sales: $PbI_2$; $Ca_3(PO_4)_2$; $Al(OH)_3$; $Ag_2S$.**

$K_s = [Pb^{2+}]\ [I^-]^2$; $K_s = [Ca^{2+}]^3\ [PO_4^{3-}]^2$; $K_s = [Al^{3+}]\ [OH^-]^3$; $K_s = [Ag^+]^2\ [S^{2-}]$

**14. ¿Cuál será la relación de *s* con $K_s$ en una sal del tipo $A_3B_2$, por ejemplo el fosfato de calcio $Ca_3(PO_4)_2$ [tetraoxofosfato (V) de calcio]?**

Aplicando la situación de equilibrio, teniendo en cuenta que los sólidos no aparecen en la expresión de la constante de equilibrio, por lo que no hemos de tenerlos en cuenta:

| | $A_3B_2$ (s) $\rightleftarrows$ | $3\ A^{2+}$ (ac) + | $2\ B^{3-}$ (ac) |
|---|---|---|---|
| Inicial (mol $L^{-1}$) | | 0 | 0 |
| Gastado (mol $L^{-1}$) | | 0 | 0 |
| Formado (mol $L^{-1}$) | | $3\ s$ | $2\ s$ |
| En el equilibrio (mol $L^{-1}$) | | $3\ s$ | $2\ s$ |

$K_s = [A^{2+}]^3\ [B^{3-}]^2 = (3\ s)^3 \cdot (2\ s)^2 = 27\ s^3 \cdot 4\ s^2 = 108\ s^5$

**15. Escribe la relación que existirá entre la solubilidad y el producto de solubilidad en los siguientes compuestos: hidróxido de aluminio, carbonato de cinc y sulfuro de plata.**

Aplicando las situaciones de equilibrio, como siempre sin sustancias sólidas:

| | $Al(OH)_3$ (s) $\rightleftarrows$ | $Al^{3+}$ (ac) + | $3\ OH^-$ (ac) |
|---|---|---|---|
| Inicial (mol $L^{-1}$) | | 0 | 0 |
| Gastado (mol $L^{-1}$) | | 0 | 0 |
| Formado (mol $L^{-1}$) | | $s$ | $3\ s$ |
| En el equilibrio (mol $L^{-1}$) | | $3s$ | $3\ s$ |

$K_s = [Al^{3+}]\ [OH^-]^3 = s \cdot (3\ s)^3 = 27\ s^4$.

| | $ZnCO_3$ (s) $\rightleftarrows$ | $Zn^{2+}$ (ac) + | $CO_3^{2-}$ (ac) |
|---|---|---|---|
| Inicial (mol $L^{-1}$) | | 0 | 0 |
| Gastado (mol $L^{-1}$) | | 0 | 0 |
| Formado (mol $L^{-1}$) | | $s$ | $s$ |
| En el equilibrio (mol $L^{-1}$) | | $3\ s$ | $s$ |

$K_s = [Zn^{2+}]\ [CO_3^{2-}] = s \cdot s = s^2$

| | $Ag_2S$ (s) $\rightleftarrows$ | $2\ Ag^+$ (ac) + | $S^{2-}$ (ac) |
|---|---|---|---|
| Inicial (mol $L^{-1}$) | | 0 | 0 |
| Gastado (mol $L^{-1}$) | | 0 | 0 |
| Formado (mol $L^{-1}$) | | $2\ s$ | $s$ |
| En el equilibrio (mol $L^{-1}$) | | $2\ s$ | $s$ |

$K_s = [Ag^+]^2\ [S^{2-}] = (2\ s)^2 \cdot s = 4\ s^3$

## Cuestiones y problemas

**1. Dado el equilibrio:** PAU

$$NH_3\ (g) \rightleftarrows \frac{1}{2}\ N_2\ (g) + \frac{3}{2}\ H_2\ (g);\ \Delta H = 92{,}4\ kJ$$

**Justifica si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:**

***a)* Al aumentar la temperatura se favorece la formación de $NH_3$.**

***b)* Un aumento de la presión favorece la formación de $H_2$.**

***c)* Esta reacción será espontánea a cualquier temperatura.**

***d)* Si disminuimos la cantidad de $N_2$, el equilibrio se desplaza hacia la derecha.**

*a)* La reacción de izquierda a derecha tiene entalpía positiva, es endotérmica, luego si se aumenta la temperatura el equilibrio se desplazará en el sentido que absorba calor, es decir, hacia la derecha, y, por tanto, se generará más $H_2$ y más $N_2$. Afirmación falsa.

*b)* Un aumento de la presión hace que el equilibrio se desplace hacia la izquierda, que es donde menor número de moles hay, con el fin de que $p\ V =$ cte, luego la afirmación es falsa.

*c)* La expresión de la energía libre es: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
$H > 0$ para que $\Delta G < 0$ se debe verificar que $[\Delta H] < [T\Delta S]$
Luego no es cierto que para cualquier temperatura la reacción sea espontánea. Falsa.

*d)* Si se reduce la concentración de $N_2$ (g), el equilibrio tenderá a desplazarse para obtener más $N_2$, es decir, hacia la derecha. Afirmación verdadera.

**2. Tenemos el siguiente equilibrio:** PAU

$$H_2O\ (g) + CO\ (g) \rightleftarrows CO_2\ (g) + H_2\ (g)$$

**Y sabemos que el valor de $K_c$ a 900 °C es 0,003, mientras que a 1 200 °C el valor de $K_c$ es 0,2. Responde de forma razonada a las siguientes cuestiones:**

***a)* ¿Cuál es la temperatura más adecuada para favorecer la producción de $CO_2$?**

***b)* ¿Cómo afectaría a la reacción un aumento de la presión?**

***c)* Si se elimina $H_2$ a medida que se va formando, ¿hacia dónde se desplaza el equilibrio?**

***d)* Dado que al aumentar la temperatura la reacción se desplaza hacia la formación de $CO_2$, ¿la reacción será exotérmica o endotérmica?**

*a)* Según los datos, se indica que a 900 ºC $K_c = 0{,}003$, y al aumentar la temperatura a 1 200 ºC el valor de $K_c = 0{,}2$, es decir, también ha aumentado. Si tenemos en cuenta la expresión de la constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$$

Al aumentar el valor de $K_c$ nos indicaría que el numerador ha aumentado con respecto al denominador; dicho de otra manera, la reacción se ha desplazado hacia la derecha, hacia los productos, o lo que es lo mismo, se produce más $CO_2$. Por tanto, podemos decir que la temperatura más adecuada es la de 1 200 ºC.

*b)* Un aumento de la presión desplaza el equilibrio hacia donde hay menor número de moles gaseosos. En nuestro caso, el número de moles gaseosos de productos es igual al número de moles gaseosos de reactivos, en consecuencia, un aumento de la presión no afectaría al equilibrio.

*c)* Si eliminamos $H_2$ a medida que se va formando, de acuerdo con Le Chatelier, el equilibrio se desplazaría en el sentido de compensar el $H_2$ que eliminamos, produciendo más hidrógeno. Por tanto, el equilibrio se desplazaría hacia la derecha.

*d)* Como $K_c$ (1 200 ºC) > $K_c$ (900 ºC), esto nos indica que al aumentar la temperatura la reacción se desplaza hacia la derecha, es decir, al aumentar la temperatura los reactivos reaccionan y se transforman en los productos, por lo que podemos decir que la reacción directa será endotérmica.

**3. Sea el sistema en equilibrio:**

PAU

$$C\ (s) + \frac{1}{2}\ O_2\ (g) \rightleftarrows CO\ (g);\ \Delta H = -155\ kJ$$

**Indica razonadamente cómo modifica el equilibrio:**

***a)* Aumentar la temperatura.**

***b)* Disminuir la presión.**

***c)* Disminuir la cantidad de carbono.**

***d)* Añadir un catalizador.**

*a)* Un aumento de la temperatura hace que el sistema tienda a absorber energía desplazándose en el sentido en que la reacción sea endotérmica, que en nuestro caso es de derecha a izquierda.

*b)* Una disminución de presión hace que el sistema evolucione hacia donde menor sea el n.º de moles para que $p\ V =$ cte. En nuestro caso, se desplazará hacia la derecha.

*c)* Si se adiciona más C, el equilibrio no se altera, pues se trata de una especie sólida.

*d)* La adición del catalizador no altera el equilibrio, solo modificará la velocidad.

**4. Sea el equilibrio:**

PAU

$$C\ (s) + CO_2\ (g) \rightleftarrows 2CO\ (g);\ \Delta H° = 119{,}8\ kJ$$

**Contesta razonadamente cómo modifica el equilibrio:**

***a)* Disminuir la cantidad de carbono.**

***b)* Aumentar la cantidad de dióxido de carbono.**

***c)* Disminuir la temperatura.**

***d)* Aumentar la presión.**

*a)* El C es sólido y no influye en el equilibrio.

*b)* Si se aumenta la cantidad de reactivo, el equilibrio tiende a consumir dicho reactivo, luego se desplazará hacia la formación de productos, es decir, hacia la derecha.

*c)* Si se disminuye la temperatura, el sistema tenderá a ceder calor para compensar dicho efecto y se desplazará hacia el sentido en que la reacción sea exotérmica, es decir, hacia la izquierda.

*d)* El equilibrio se desplazará hacia donde menor sea el n.º de moles para que $p\ V$ sea constante. Es decir, hacia la izquierda.

**5. El gas de síntesis (mezcla de CO e $H_2$) es un producto industrial de múltiples aplicaciones que se obtiene a partir de la siguiente reacción:**

PAU

$$CH_4\ (g) + H_2O\ (g) \rightleftarrows CO\ (g) + 3\ H_2\ (g);\ \Delta H > 0$$

**Responde de forma razonada si son verdaderas o falsas las siguientes cuestiones:**

***a)* Se favorece la producción de hidrógeno ($H_2$) al aumentar la temperatura.**

***b)* Un aumento de la presión desplaza el equilibrio hacia la izquierda.**

***c)* Si disminuimos la concentración de monóxido de carbono (CO) el equilibrio se desplazará hacia la izquierda.**

***d)* La reacción es espontánea a cualquier temperatura.**

*a)* Se trata de una reacción endotérmica, es decir, hay que suministrar calor a los reactivos para que la reacción tenga lugar. En consecuencia, al aumentar la temperatura la reacción se desplazaría en el sentido de consumir ese exceso de calor, es decir, se desplazaría hacia la derecha. Por tanto, la cuestión planteada es verdadera.

*b)* El efecto de la presión sobre la reacción viene determinado por el número de moles de las especies gaseosas presentes en el equilibrio. En nuestro caso, el número de moles gaseosos reactivos es de 2 moles, mientras que el número de moles gaseosos de productos es de 4 moles. Un aumento de la presión desplazaría el equilibrio hacia donde hay menor número de moles gaseosos es decir, hacia la izquierda. Por tanto, la afirmación es verdadera.

*c)* Una disminución de la concentración de CO haría que el equilibrio se desplazase en el sentido de compensar esa disminución, es decir, produciendo más CO. Por tanto, el equilibrio se desplazaría hacia la derecha. Si lo planteamos a partir de la constante de equilibrio tendríamos que:

$$K_c = \frac{[H_2]^3\,[CO]}{[CH_4][H_2O]}$$

Como el valor de $K_c$ es constante, ya que solo depende de la temperatura, si disminuimos la concentración de CO, para que el cociente no varíe, entonces debería disminuir la concentración de metano o de agua, lo cual nos indicaría que el equilibrio se desplazaría hacia la derecha. Por tanto, la afirmación es falsa.

*d)* La espontaneidad de una reacción viene dada por la energía libre de Gibbs, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Decimos que una reacción es espontánea cuando $\Delta G < 0$. Como sabemos que la reacción es endotérmica $\Delta H > 0$, y teniendo en cuenta la reacción anterior, se puede deducir que la entropía aumenta, $\Delta S > 0$. Por tanto, en la expresión de la energía libre de Gibbs tenemos la resta de dos factores positivos; en consecuencia, para que la reacción sea espontánea, el valor del término $T\ \Delta S$ debe ser mayor que el valor del término entálpico, es decir, cuanto mayor sea la temperatura mayor posibilidad habrá de que la reacción sea espontánea. Luego la afirmación es falsa.

**6. Dado el equilibrio: $2\ NO_2\ (g) \rightleftarrows 2\ NO\ (g) + O_2\ (g)$, responde de forma razonada a las siguientes cuestiones:**

PAU

***a)* ¿Cómo le afectaría un aumento de la presión?**

***b)* Si se elimina $O_2$ a medida que se va formando, ¿hacia dónde se desplaza el equilibrio?**

***c)* Dado que al aumentar la temperatura el equilibrio se desplaza hacia la formación de NO, ¿la reacción será exotérmica o endotérmica?**

***d)* ¿Afectaría la adición de un catalizador al valor de la constante de este equilibrio?**

*a)* Mediante un aumento de la presión. Un aumento de la presión desplaza el equilibrio hacia donde hay menor número de moles gaseosos; como hay menor número de moles gaseosos en los reactivos, el equilibrio se desplazará hacia la izquierda.

*b)* Si vamos eliminando el $O_2$ a medida que se va formando, el equilibrio tenderá a desplazarse en el sentido de compensar el producto que vamos sacando, es decir, el equilibrio se desplaza hacia la derecha consumiendo $NO_2$.

*c)* Si una vez alcanzado el equilibrio se aumenta la temperatura, el sistema se opone a ese aumento de energía calorífica desplazándose en el sentido que absorba calor, es decir, el sentido que marca la reacción endotérmica; se trata de una reacción endotérmica.

*d)* Los catalizadores son sustancias que actúan modificando la velocidad de una reacción aumentándola (catálisis positiva) o disminuyéndola (catálisis negativa), siendo su concentración al final del proceso prácticamente igual que la inicial, es decir, no modifican la constante de equilibrio.

**7. La descomposición del hidrogenocarbonato sódico tiene lugar según el equilibrio:** PAU

$$2\ NaHCO_3\ (s) \rightleftarrows Na_2CO_3\ (s) + CO_2\ (g) + H_2O\ (g);\ \Delta H° = 129\ kJ$$

**Contesta razonadamente si favorecen la descomposición los siguientes factores:**

***a)* El aumento de la temperatura.**

***b)* El aumento de la presión.**

***c)* La adición de más hidrogenocarbonato sódico.**

***d)* La retirada de dióxido de carbono y vapor de agua.**

*a)* Un aumento de la temperatura hace que el sistema tienda a absorber esa energía, desplazándose en el sentido en que la reacción sea endotérmica, es decir de izquierda a derecha, favoreciendo la descomposición.

*b)* Un aumento de la presión hace que el equilibrio, se desplace en el sentido en que haya menor número de moles para que $pV =$ cte., luego se desplazará hacia la izquierda, en el sentido en que no favorece la descomposición.

*c)* La adición de más reactivo no altera el equilibrio, pues la especie es sólida.

*d)* La retirada de productos favorece la descomposición.

**8. Teniendo en cuenta que la oxidación de la glucosa es un proceso exotérmico:** PAU

$$C_6H_{12}O_6\ (s) + 6\ O_2\ (g) \rightleftarrows 6\ CO_2\ (g) + 6\ H_2O\ (g),\ \Delta H < 0$$

**indica el desplazamiento del equilibrio si llevamos a cabo las siguientes modificaciones:**

***a)* Aumento de la concentración de $CO_2$.**

***b)* Disminución a la mitad de la concentración de glucosa.**

***c)* Aumento de la presión.**

***d)* Aumento de la temperatura.**

*a)* Si aumentamos la $[CO_2]$ el sistema tiende a contrarrestarla evolucionando hacia la izquierda.

*b)* Si se reduce la concentración de la glucosa, el equilibrio tenderá a generar más reactivo y evolucionará hacia la izquierda. En cualquier caso, no tiene sentido hablar de la disminución de la glucosa, puesto que la concentración del sólido es constante.

*c)* Un aumento de la presión hará que el equilibrio se desplace hacia donde menor sea el n.º de moles para que $pV$ sea constante, es decir, el equilibrio evolucionará hacia la izquierda.

*d)* Si aumentamos la temperatura, el sistema evolucionará en el sentido en que absorba esta energía, es decir, hacia donde la reacción sea endotérmica. En nuestro caso, hacia la izquierda.

**9. Dado el equilibrio: $A_2\ (g) \rightleftarrows 2\ A\ (g)$; $\Delta H = 86$ kJ/mol, contesta razonadamente a las cuestiones siguientes:** PAU

***a)* ¿Es estable la molécula $A_2$?**

***b)* ¿Cómo hay que variar la temperatura para favorecer un desplazamiento del equilibrio hacia la derecha?**

***c)* ¿Cómo influiría un aumento de presión en el valor de $K_p$?**

***d)* ¿Cómo afectaría un aumento de presión en la disociación de $A_2$?**

*a)* La reacción de disociación de la molécula $A_2$ es endotérmica, es decir, se ha de comunicar calor para que pueda romper el enlace A—A, por tanto la molécula es estable.

*b)* Como la reacción es endotérmica hacia la derecha, necesita calor para que pueda producirse, por tanto, lo que se tiene que hacer es aumentar la temperatura.

*c)* La $K_p$ únicamente varía con la temperatura, y el aumento de la presión no afecta a la misma.

*d)* Un aumento de la presión hará que el equilibrio se desplace hacia donde menor sea el n.º de moles gaseosos, en este caso hacia la izquierda y, por tanto, $\alpha$ disminuiría.

**10. Para los siguientes equilibrios:** PAU

**1.º** $2\ N_2O_5\ (g) \rightleftarrows 4\ NO_2\ (g) + O_2\ (g)$

**2.º** $N_2\ (g) + 3\ H_2\ (g) \rightleftarrows 2\ NH_3\ (g)$

**3.º** $H_2CO_3\ (aq) \rightleftarrows H^+\ (aq) + HCO_3^-\ (aq)$

**4.º** $CaCO_3\ (s) \rightleftarrows CaO\ (s) + CO_2\ (g)$

***a)* Escribe las expresiones de $K_c$ y $K_p$.**

***b)* Razona qué sucederá en los equilibrios 1.º y 2.º si se aumenta la presión a temperatura constante.**

*a)*

$$K_c = \frac{[NO_2]^4\,[O_2]}{[N_2O_3]};\quad k_p = \frac{p^4_{NO_2}\,p_{O_2}}{p^2_{N_2O_5}}$$

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3};\quad k_p = \frac{p^2_{NH_3}\,p_{O_2}}{p_{N_2}\,p^3_{H_2}}$$

$$K_c = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]};$$

$K_p$ no existe porque todas las especies del equilibrio son disoluciones.

$$K_c = [CO_2];\ K_p = p\ CO_2$$

*b)* Al aumentar la presión, el equilibrio evolucionará hacia donde menor sea el n.º de moles gaseosos.

1.er equilibrio, evolucionará hacia la izquierda.

2.º equilibrio, evolucionará hacia la derecha.

**11. En un recipiente cerrado tiene lugar la reacción:**

PAU

$$\frac{1}{2}\ H_2\ (g) + \frac{1}{2}\ F_2\ (g) \rightleftarrows HF\ (g)$$

**con un $\Delta H^0 = -270{,}9$ kJ/mol; justifica qué le ocurrirá al equilibrio si se efectúan las modificaciones siguientes:**

***a)* Se añade un mol de $F_2$, permaneciendo constantes la temperatura y el volumen del recipiente.**

***b)* Se disminuye el volumen del recipiente.**

***c)* Se introduce un mol de He sin variar la temperatura ni el volumen del recipiente.**

***d)* Se eleva la temperatura, manteniendo la presión constante.**

*a)* Al añadir $F_2$, el equilibrio se desplazará hacia la formación del HF para consumir el reactivo.

*b)* Si disminuye el volumen aumenta la presión y, como existe el mismo n.º de moles en ambos lados de la reacción, el equilibrio no se ve afectado.

*c)* Al no variar la temperatura y ser $\Delta n = 0$, la introducción de He no afectará al equilibrio.

*d)* Como la reacción es exotérmica, un aumento de la temperatura desplazará el equilibrio hacia la izquierda, hacia la formación de reactivos.

**12. Justifica si estas afirmaciones son ciertas o falsas:**

PAU

***a)* Un valor negativo de una constante de equilibrio significa que la reacción inversa es espontánea.**

***b)* Para una reacción exotérmica, se produce un desplazamiento hacia la formación de productos al aumentar la temperatura.**

***c)* A una reacción a temperatura constante con igual número de moles gaseosos de reactivos y productos, no se produce desplazamiento del equilibrio si se modifica la presión.**

***d)* Para una reacción a temperatura constante donde únicamente son gases los productos, el valor de la constante de equilibrio disminuye cuando disminuimos el volumen del recipiente.**

*a)* Falso. La $K_e$ resulta del producto de las presiones parciales de los productos dividido por el producto de las presiones parciales de los reactivos; por eso, una $K_e$ negativa no tiene sentido.

*b)* Falso. Un aumento de la temperatura en una reacción exotérmica desplaza el equilibrio hacia la izquierda.

*c)* Cierto. Ya que el producto $pV$ siempre es constante si el $\Delta n = 0$. El equilibrio en este caso es independiente de la presión.

*d)* Falso. El valor de la $K_e$ solo depende de la temperatura.

**13. La reacción de obtención de polietileno a partir de eteno:**

PAU

$$n\ CH_2{=}CH_2\ (g) \rightleftarrows [-CH_2 - CH_2-]_n\ (s);\ \Delta H < 0.$$

***a)* Escribe la expresión de la $K_p$.**

***b)* ¿Qué tipo de reacción de polimerización se produce?**

***c)* ¿Cómo afecta un aumento de la temperatura a la obtención de polietileno?**

***d)* ¿Cómo afecta un aumento de la presión total del sistema a la obtención de polietileno?**

*a)* $K_p = \dfrac{1}{p^n_{CH_2=CH_2}}$, ya que el polímero forma una especie sólida.

*b)* Es una reacción de adición.

*c)* Por ser una reacción exotérmica, el aumento de la temperatura disminuye la producción del polímero.

*d)* Únicamente los reactivos son gaseosos, por lo que un aumento de la presión favorece la reacción hacia la derecha, es decir, hacia la polimerización.

**14. La reacción $2\ H_2O\ (l) \rightleftarrows 2\ H_2\ (g) + O_2\ (g)$ no es espontánea a 25 °C. Justifica si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas.**

PAU

***a)* La variación de entropía es positiva porque aumenta el número de moles gaseosos.**

***b)* Se cumple que $\dfrac{K_p}{K_c} = R\,T$.**

***c)* Si se duplica la presión de $H_2$, a temperatura constante, el valor de $K_p$ aumenta.**

***d)* La reacción es endotérmica a 25 °C.**

*a)* Verdadero. $\Delta n = 2 + 1 - 0 = 3$. Aumenta el n.º de moléculas en estado gaseoso, por lo que aumenta el desorden, y por tanto la entropía.

*b)* Falso. $K_p = K_c\,(RT)^{\Delta n} = K_c\,(RT)^3$, luego $\dfrac{K_p}{K_c} \neq RT$

*c)* Falso. El valor de $K_p$ solo depende de la temperatura, luego si $T = cte \rightarrow K_p = cte$

*d)* Verdadero. $\Delta G > 0$, luego $\Delta H - T\Delta S > 0 \rightarrow \Delta H > T\Delta S$

Como $\Delta S > 0$ y siempre $T > 0$ implica que $H > 0$, por lo que la reacción es endotérmica.

También se puede justificar que es la reacción inversa de la combustión del $H_2$, y como todas las combustiones son exotérmicas, la inversa será endotérmica.

**15. Para la reacción: $N_2\ (g) + 3\ H_2\ (g) \rightleftarrows 2\ NH_3\ (g)$;**

PAU

$$K_p = 4{,}3 \cdot 10^{-3} \text{ a } 300\ °C.$$

***a)* ¿Cuál es el valor de $K_p$ para la reacción inversa?**

***b)* ¿Qué pasaría a las presiones en el equilibrio de $N_2$, $H_2$ y $NH_3$ si añadimos un catalizador?**

***c)* ¿Qué pasaría a la $K_p$, si aumentamos el volumen?**

*a)* $K_p = \dfrac{(p_{NH_3})^2}{p_{N_2}\,p^3_{H_2}}$

La reacción inversa será: $2\ NH_3\ (g) \rightleftarrows N_2\ (g) + 3\ H_2\ (g)$

$$K_p = \frac{p_{N_2}\, p_{H_2}^3}{(p_{NH_3})^2};\ K_{pi} = \frac{1}{k_{pd}} = \frac{1}{4{,}3 \cdot 10^{-3}} = 232{,}56$$

*b)* Un catalizador solo modificaría el valor de la velocidad de reacción sin afectar al equilibrio. No pasaría nada.

*c)* Las constantes no varían porque solo dependen de la temperatura.

**16. Para la siguiente reacción en equilibrio:** PAU

$$4\ HCl\ (g) + O_2\ (g) \rightleftarrows 2\ H_2O\ (g) + 2\ Cl_2\ (g);\ \Delta H < 0$$

**Razona cuál es el efecto sobre la concentración del HCl en el equilibrio en los siguientes casos:**

***a)* Aumentar la concentración de $O_2$.**

***b)* Disminuir la concentración de $H_2O$.**

***c)* Aumentar el volumen.**

***d)* Reducir la temperatura.**

***e)* Añadir un gas inerte como He.**

***f)* Introducir un catalizador.**

Tenemos el siguiente equilibrio:

$$4\ HCl\ (g) + O_2\ (g) \rightleftarrows 2\ H_2O\ (g) + 2\ Cl_2\ (g);\ \Delta H < 0$$

El dato de entalpía nos indica que se trata de una reacción exotérmica, es decir, en el transcurso de la reacción se produce un desprendimiento de calor. Para valorar el efecto sobre la concentración de HCl en el equilibrio hemos de tener en cuenta el Principio de Le Chatelier. Veamos cada una de las situaciones:

*a) Un aumento de la concentración de $O_2$*. El $O_2$ es un reactivo según la ecuación química, en consecuencia, un aumento de su concentración determinará que el equilibrio se desplace en el sentido de consumir el exceso de oxígeno reaccionando con el HCl y formándose más cantidad de producto, es decir, el equilibrio tenderá a desplazarse hacia la derecha.

*b) Disminuir la concentración de $H_2O$*. El $H_2O$ es un producto de reacción, por tanto, si disminuimos su concentración, el equilibrio se desplazará en el sentido de compensar esa pérdida, es decir, la reacción se desplazará en el sentido de producir más cantidad de agua desplazándose hacia la derecha.

*c) Aumento de volumen*. Como las sustancias presentes en el equilibrio se encuentran en estado gaseoso, un aumento del volumen implicará una disminución de la presión, y el equilibrio se desplazará hacia donde hay un mayor número de moles gaseosos. Si hay 5 (4 + 1) moles gaseosos de reactivos y 4 (2 + 2) moles gaseosos de productos, el equilibrio se desplazará hacia la izquierda.

*d) Reducción de la temperatura*. Como se trata de una reacción exotérmica, una disminución de la temperatura desplazará el equilibrio en el sentido de compensar ese enfriamiento produciendo más cantidad de calor. Por tanto, el equilibrio se desplazará hacia la derecha.

*e) Añadir un gas inerte como He*. Al añadir un gas inerte, como por ejemplo el helio, a una mezcla gaseosa en equilibrio químico, la posible alteración de este está asociada al control de las variables del sistema. Nos podemos encontrar las siguientes situaciones:

1. Que se añada una determinada cantidad de helio a temperatura y volumen constantes. En este caso, aumenta la presión pero el equilibrio no se altera, ya que al no variar el volumen las concentraciones no cambian, y como, por otra parte, tampoco cambia la temperatura, la constante de equilibrio permanece invariable.

2. Que se añada el helio a temperatura y presión constantes. En este caso, el reactor utilizado es de émbolo, por lo que el volumen aumentará. Considerando el siguiente equilibrio:

$$4\ HCl\ (g) + O_2\ (g) \rightleftarrows 2\ H_2O\ (g) + 2\ Cl_2\ (g)$$

$$K_c = \frac{[H_2O]^2\,[Cl_2]^2}{[HCl]^4\,[O_2]} = \frac{(\text{moles } H_2O)^2\,(\text{moles } Cl_2)^2}{(\text{moles HCl})^4\,(\text{moles } O_2)}V$$

Al añadir *n* moles de helio, a presión y temperatura constantes, aumentará el volumen ($V' > V$), con lo que el cociente de reacción será:

$$Q_c = \frac{[H_2O]^2\,[Cl_2]^2}{[HCl]^4\,[O_2]} = \frac{(\text{moles } H_2O)^2\,(\text{moles } Cl_2)^2}{(\text{moles HCl})^4\,(\text{moles } O_2)}V' > K_c$$

Para volver a la situación de equilibrio químico, lo que supone una disminución de $Q_c$, la reacción deberá desplazarse en el sentido en que aumenten el número de moles de HCl y de $O_2$, es decir, a la izquierda. Por tanto, la concentración de HCl aumentará.

*f) Introducir un catalizador*. La introducción de un catalizador en el sistema de reacción no afecta a las concentraciones, ya que solo afecta a las velocidades de reacción, por lo cual el equilibrio no se desplaza en ningún sentido, sino que el estado de equilibrio se alcanza más rápidamente.

**17. La constante de equilibrio de la reacción que se indica, vale 0,022 a 200 °C y 34,2 a 500 °C.** PAU

$$PCl_5\ (g) \rightleftarrows PCl_3\ (g) + Cl_2\ (g)$$

***a)* Indica si el $PCl_5$ es más estable, es decir, si se descompone más o menos a temperatura baja.**

***b)* ¿La reacción de descomposición del $PCl_5$ es endotérmica o exotérmica?**

***c)* ¿Corresponderá mayor o menor energía de activación a la descomposición o a la formación de $PCl_5$?**

*a)* $k_c = \dfrac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_3]}$

Si se aumenta la temperatura, la *K* es mayor, lo que significa que el equilibrio se desplaza hacia la derecha. Por tanto, el $PCl_5$ es más estable a bajas temperaturas.

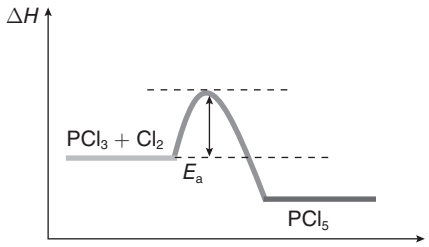
*b)* Si al aumentar la *T* la reacción se desplaza hacia la derecha, quiere decir que en ese sentido la ecuación será endotérmica, $\Delta H > 0$.

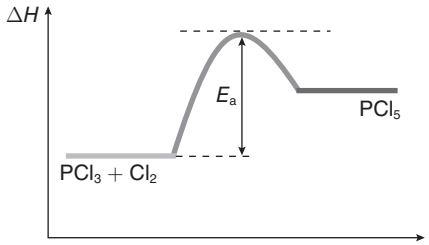
*c)* En el sentido en que hemos puesto la reacción, el proceso es endotérmico, por tanto, los productos poseen mayor energía. La energía de activación $E_a$ será mayor que en la reacción de formación del $PCl_5$.

$PCl_5\ (g) \rightleftarrows PCl_3\ (g) + Cl_2\ (g);\ \Delta H > 0$

$PCl_3\ (g) + Cl_2\ (g) \rightleftarrows PCl_5\ (g);\ \Delta H < 0$

La energía de activación $E'_a$ para pasar los reactivos, $PCl_3$ y $Cl_2$, al complejo activado será, por tanto, menor que para pasar del reactivo $PCl_5$ al complejo activado $E_a$.




Por tanto, la $E_a$ es mayor en el proceso de descomposición que en el proceso de formación.

**18.** PAU **Se introducen 0,60 moles de tetraóxido de dinitrógeno ($N_2O_4$) en un recipiente de 10 litros a 348,2 K, estableciéndose el siguiente equilibrio:**

$$N_2O_4\ (g) \rightleftarrows 2\ NO_2\ (g)$$

**Si la presión en el equilibrio es de 2 atm, calcula:**

***a)* El grado de disociación.**

***b)* El número de moles de cada sustancia en el equilibrio.**

***c)* El valor de $K_p$ a esa temperatura.**

**Datos: $R = 0{,}082$ atm L/mol K**

*a)*

| | $N_2O_4$ (g) | $\rightleftarrows$ | $2\ NO_2$ (g) |
|---|---|---|---|
| Iniciales | 0,60 | | 0 |
| Equilibrio | $0{,}60\ (1-\alpha)$ | | $2 \cdot 0{,}60\ \alpha$ |

$p\ V = n_T\ R\ T;\qquad n_T = \dfrac{2 \cdot 10}{0{,}082 \cdot 384{,}2} = 0{,}7$ moles

$0{,}7 = 0{,}60\ (1-\alpha) + 2 \cdot 0{,}60\ \alpha$, de donde:

$$\alpha = 0{,}16 \rightarrow \alpha = 16\,\%$$

*b)* moles de $N_2O_4 = 0{,}60\ (1 - 0{,}16) = 0{,}504$

moles de $NO_2 = 2 \cdot 0{,}60 \cdot 0{,}16 = 0{,}192$

$$\chi_{NO_2} = \frac{n_{NO_2}}{n_{totales}} = \frac{0{,}192}{0{,}504 + 0{,}192} = 0{,}276 \text{ y}$$

$$\chi_{N_2O_4} = \frac{n_{N_2O_4}}{n_{totales}} = \frac{0{,}504}{0{,}504 + 0{,}192} = 0{,}724 \text{, de donde:}$$

$$K_p = \frac{(p_{NO_2})^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{(\chi_{NO_2}\ p_{equilibrio})^2}{\chi_{N_2O_4}\ p_{equilibrio}} = \frac{(0{,}276 \cdot 2)^2}{0{,}724 \cdot 2} = 0{,}210$$

También podíamos haberlo calculado a través de $K_c$:

$[NO_2] = 0{,}192$ mol/10 L $= 0{,}0192$ mol $L^{-1}$;
$[N_2O_4] = 0{,}504$ mol/10 L $= 0{,}0504$ mol $L^{-1}$

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(0{,}0192)^2}{0{,}0504} = 0{,}0073 \Rightarrow K_p = K_c\,(R\,T)^{\Delta n} =$$

$$= 0{,}073 \cdot (0{,}082 \cdot 348{,}2)^1 = 0{,}209$$

*c)* Directamente con $K_p$:

$$K_p = \frac{(p_{NO_2})^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{\left(\dfrac{n_{NO_2}\,RT}{V}\right)^2}{\dfrac{n_{N_2O_4}\ R\,T}{V}} = \frac{\left(\dfrac{0{,}192 \cdot 0{,}082 \cdot 348{,}2}{10}\right)^2}{\dfrac{0{,}504 \cdot 0{,}082 \cdot 348{,}2}{10}} =$$

$$= \frac{0{,}548^2}{1{,}439} = 0{,}209$$

**19.** PAU **En un recipiente de 5 litros se introduce 1 mol de $SO_2$ y 1 mol de $O_2$ y se calienta a 1 000 °C, estableciéndose el siguiente equilibrio:**

$$2\ SO_2\ (g) + O_2\ (g) \rightleftarrows 2\ SO_3\ (g)$$

**Una vez alcanzado el equilibrio se encuentran 0,15 moles de $SO_2$. Se pide:**

***a)* Composición de la mezcla en el equilibrio.**

***b)* El valor de $K_c$ y $K_p$.**

*a)* Para proceder al cálculo de la composición de la mezcla en el equilibrio, hacemos el balance:

| | $2\ SO_2$ (g) | $+\ O_2$ (g) | $\rightleftarrows$ | $2\ SO_3$ (g) |
|---|---|---|---|---|
| Moles iniciales: | 1 | 1 | | 0 |
| Moles reaccionan: | $-2x$ | $-x$ | | $2x$ |
| Moles equilibrio: | $1 - 2x$ | $1 - x$ | | $2x$ |

Como sabemos que cuando se alcance el equilibrio el número de moles de $SO_2$ es 0,15, podremos calcular el valor de $x$: $1 - 2x = 0{,}15$, de donde $2x = 1 - 0{,}15 = 0{,}85$, y por tanto: $x = 0{,}425$.

En consecuencia, la composición de la mezcla en el equilibrio sería:

Moles $(SO_2) = 1 - 2x = 1 - 0{,}85 = 0{,}15$.
Moles $(O_2) = 1 - x = 1 - 0{,}425 = 0{,}575$.
Moles $(SO_3) = 2x = 0{,}85$.

*b)* Una vez que conocemos la composición del equilibrio podemos calcular el valor de $K_c$.

$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2\,[O_3]} = \frac{\left(\frac{0,85}{5}\right)^2}{\left(\frac{0,15}{5}\right)^2\left(\frac{0,575}{5}\right)} = 279,2$$

Para calcular el valor de $K_p$ tenemos en cuenta la expresión de la relación entre las dos constantes:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta n}, \text{ donde } \Delta n = 2 - 3 = -1$$

Sustituyendo valores, tendremos:

$$K_p = 279,2 \cdot (0,082 \cdot 1\,273)^{-1} = 2,67$$

**20. En un recipiente de 1,5 litros se introducen 3 moles de pentacloruro de fósforo ($PCl_5$). Cuando se alcanza el equilibrio a 390 K, el pentacloruro de fósforo se ha disociado un 60 % según el siguiente equilibrio:** PAU

$$PCl_5\ (g) \rightleftarrows PCl_3\ (g) + Cl_2\ (g)$$

**Calcula:**

***a)* Las concentraciones de cada una de las especies en equilibrio.**

***b)* $K_c$ y $K_p$.**

*a)* Para proceder al cálculo de la composición de la mezcla en el equilibrio, hacemos el balance:

| | $PCl_5$ (g) $\rightleftarrows$ | $PCl_3$ (g) + | $Cl_2$ (g) |
|---|---|---|---|
| Moles/L iniciales: | $c_o$ | 0 | 0 |
| Moles/L equilibrio: | $c_0\,(1-\alpha)$ | $c_o\,\alpha$ | $c_o\,\alpha$ |

Como podemos calcular la concentración de $PCl_5$, que será:

$$\text{n.º de moles/litro} = 3/1,5 = 2 \text{ M}$$

además, sabemos que $\alpha = 0,60$,

en consecuencia, la composición de la mezcla en el equilibrio en concentración sería:

$$\text{moles/L } (PCl_5) = c_o\,(1-\alpha) = 2\,(1-0,6) = 0,8 \text{ M}$$

$$\text{moles/L } (PCl_3) = \text{Moles/L } (Cl_2) = c_o\,\alpha = 2 \cdot 0,6 = 1,2 \text{ M}$$

*b)* Una vez que conocemos la composición del equilibrio podemos calcular el valor de $K_c$.

$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]};\ K_c = \frac{1,2 \cdot 1,2}{0,8} = 1,8$$

Para calcular el valor de $K_p$ tenemos en cuenta la expresión de la relación entre las dos constantes:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta n}, \text{ donde } \Delta n = 2 - 1 = 1$$

Sustituyendo valores, tendremos:

$$K_p = 1,8 \cdot (0,082 \cdot 390)^1 = = 57,56$$

**21. En un recipiente cerrado vacío de 2 litros se introduce una cantidad de carbonato de plata. Se eleva la temperatura a 110 °C, y el carbonato de plata se descompone según el equilibrio:** PAU

$$Ag_2CO_3\ (s) \rightleftarrows Ag_2O\ (s) + CO_2\ (g)$$

**Cuando se alcanza el equilibrio se han descompuesto 176,6 mg de carbonato de plata. Calcula:**

***a)* El valor de $K_p$ y $K_c$ para el equilibrio a 110 °C.**

***b)* La presión total en el equilibrio.**

***c)* La masa de dióxido de carbono en el equilibrio.**

**Datos: masas atómicas: C = 12; O = 16; Ag = 108, R = 0,082 atm L/K mol**

*a)*

| | $Ag_2CO_3$ (s) $\rightleftarrows$ | $Ag_2O$ (s) + | $CO_2$ (g) |
|---|---|---|---|
| Iniciales | $c_0$ | 0 | 0 |
| Equilibrio | $c_0 - x$ | $x$ | $x$ |

$x$ = moles de $Ag_2CO_3$ (s) descompuestos =

$$= \frac{176,6 \cdot 10^{-3}}{276} = 6,39 \cdot 10^{-4}$$

$$[CO_2] = \frac{x}{V} = \frac{6,39 \cdot 10^{-4}}{2} = 3,19 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$K_c = [CO_2] = 3,19 \cdot 10^{-4}$$

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = 3,19 \cdot 10^{-4}\,(0,082 \cdot 383)^1 = 0,01$$

*b)* $K_p = p_i\ CO_2 = \chi_{CO_2}\ p_T \rightarrow \chi_{CO_2} = \dfrac{n\ CO_2}{n_T} = \dfrac{6,39 \cdot 10^{-4}}{6,39 \cdot 10^{-4}} = 1$

el $n_T$ se corresponde con los de la única especie gaseosa que existe en el equilibrio, que es el $CO_2$.

Por tanto:

$$p_T = \frac{K_p}{\chi CO_2} = \frac{0,01}{1} = 0,01$$

$$K_p = p_T = p_i = 0,01$$

*c)* m(g) $CO_2$ = n.º moles $CO_2$ M $CO_2$ =

$$= 6,39 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 44 \text{ g mol}^{-1} = 0,0281 \text{ g} = 28,1 \text{ mg}$$

**22. En un recipiente cerrado y vacío de 5 litros se introducen 5,08 g de yodo. Se eleva la temperatura a 900 °C y se alcanza el equilibrio:** PAU

$$I_2\ (g) \rightleftarrows 2\ I\ (g)$$

**El valor de $K_c$ para este equilibrio es de $5,2 \cdot 10^{-4}$. Calcula:**

***a)* El valor de $K_p$ para el equilibrio a 900 °C.**

***b)* El grado de disociación del yodo.**

***c)* La presión parcial del yodo sin disociar en el equilibrio.**

**Datos: M (I) = 127, R = 0,082 atm L/ K mol.**

*a)* $K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = 5,2 \cdot 10^{-4} \cdot (0,082 \cdot 1\,173)^1 = 5 \cdot 10^{-2}$

*b)*

| | $I_2$ (g) $\rightleftarrows$ | 2I (g) |
|---|---|---|
| Iniciales: | $c_0$ | 0 |
| Equilibrio: | $c_0(1-\alpha)$ | $2c_0\alpha$ |

$$K_c = \frac{[I]^2}{[I_2]};\quad 5,2 \cdot 10^{-4} = \frac{(2c_0\alpha)^2}{c_0\,(1-\alpha)} = \frac{4\alpha^2 c_0}{(1-\alpha)}$$

La $c_0$ se calcula a partir de los datos del problema:

$$\text{nº moles} = \frac{9}{M} = \frac{5,08}{254} = 0,02 \text{ moles de } I_2$$

$$c_o = \frac{0,02}{5} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Por tanto, sustituyendo: $5,2 \cdot 10^{-4} = \dfrac{4\alpha^2\, 4 \cdot 10^{-2}}{(1-\alpha)} \rightarrow$

$\rightarrow \alpha = 0,164;\ \alpha = 16,4\,\%$

*c)* $K_p = \dfrac{(p_i I)^2}{p_i I_2} = \dfrac{(\chi_I \cdot pT)^2}{(\chi_{I_2} \cdot pT)} = \dfrac{\chi_I^2 \cdot p_T}{\chi_{I_2}}$; $n_T = M\,V$

$$n_T = [c_0(1-\alpha) + 2c_0\alpha] \cdot 5 =$$
$$= [4 \cdot 10^{-3} \cdot (1 + 0,164) + 2 \cdot \cdot 4 \cdot 10^{-3} \cdot 0,164] \cdot 5 =$$
$$= 2,33 \cdot 10^{-2} \text{ moles}$$

$nI_2 = c_0(1-\alpha) \cdot V = 1,67 \cdot 10^{-2}$

$nI = 2c_0\alpha V = 6,56 \cdot 10^{-3}$

$$\chi_{I_2} = \frac{1,67 \cdot 10^{-2}}{2,33 \cdot 10^{-2}} = 0,716;$$

$$\chi_I = \frac{6,56 \cdot 10^{-3}}{2,33 \cdot 10^{-2}} = 0,284$$

$$p_T = K_p \cdot \frac{\chi_{I_2}}{\chi_I^2} = 5 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{0,716}{0,284^2} = 0,043 \text{ atm}$$

$$pI_2 = \chi_{I_2};\ p_T = 0,716 \cdot 0,043 = 0,317 \text{ atm}$$

**23. En un recipiente cerrado de 0,5 litros, en el que se ha hecho el vacío, se introducen 2,3 gramos de tetraóxido de dinitrógeno, y a la temperatura de 35 °C se alcanza el equilibrio:**

PAU

$$N_2O_4\ (g) \rightleftarrows 2\ NO_2\ (g)$$

**El valor de $K_c$ para este equilibrio a 35 °C es 0,01. Calcula:**

***a)* El valor de $K_p$ para este equilibrio a 35 °C.**

***b)* El grado de disociación del tetraóxido de dinitrógeno.**

***c)* La presión total en el equilibrio.**

**Datos: masas atómicas: N = 14; O = 16.**

**R = 0,082 atm L/ mol K.**

Moles de $N_2O_4 = \dfrac{2,3}{92} = 0,025$ moles $\rightarrow$

$\rightarrow [N_2O_4] = \dfrac{0,025}{0,5} = = 0,05$ M

| | $N_2O_4$ (g) | $\rightleftarrows$ | 2 $NO_2$ (g) |
|---|---|---|---|
| Iniciales: | 0,05 | | 0 |
| Equilibrio: | $0,05 - x$ | | $2x$ |

*a)* $K_p = K_c\,(RT)^{\Delta n} = 0,01\ (0,082 \cdot 308)^1 = 0,252$

*b)* $K_c = \dfrac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]};\ 0,01 = \dfrac{(2x)^2}{(0,05 - x)} \rightarrow x = 0,01$ M

$[NO_2] = 2x = 0,02$ mol/L; $[N_2O_4] = 0,05 - x = 0,04$ mol/L

*c)* $n\ N_2O_4 = 0,04 \cdot 0,5 = 0,02$ moles

$n\ NO_2 = 0,02 \cdot 0,5 = 0,01$ moles; $n_T = 0,02 + 0,01 = 0,03$

$$p_T = \frac{0,03 \cdot 0,082 \cdot 308}{0,5} = 8,42 \text{ atm}$$

**24. En un recipiente cerrado y vacío de 400 mL se introducen 1,280 g de bromo y 2,032 g de yodo. Se eleva la temperatura a 150 °C y se alcanza el equilibrio:**

PAU

$$Br_2\ (g) + I_2\ (g) \rightleftarrows 2\ BrI\ (g)$$

**El valor de $K_c$ para este equilibrio a 150 °C es 280.**

**Calcula:**

***a)* El valor de $K_p$ para este equilibrio a 150 °C.**

***b)* La presión total en el equilibrio.**

***c)* Los gramos de yodo en el equilibrio.**

**Datos: M (Br) = 80; (I) = 127, R = 0,082 atm L/mol K.**

*a)* $K_p = K_c\,(RT)^{\Delta n} = 280 \cdot (0,082 \cdot 423)^0 = 280$

*b)* moles de $Br_2 = \dfrac{1280}{160} = 8 \cdot 10^{-3}$

$[Br_2] = \dfrac{8 \cdot 10^{-3}}{0,4} = 0,02$ M

moles de $I_2 = \dfrac{2032}{127 \cdot 2} = 8 \cdot 10^{-3}$

$[I_2] = \dfrac{8 \cdot 10^{-3}}{0,4} = 0,02$ M

| | $Br_2$ (g) | + | $I_2$ (g) | $\rightleftarrows$ | 2 BrI (g) |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0,02 | | 0,02 | | 0 |
| Equilibrio: | $0,02 - x$ | | $0,02 - x$ | | $2x$ |

$K_c = \dfrac{[BrI]^2}{[Br_2][I_2]};\ 280 = \dfrac{(2x)^2}{(0,02 - x)^2} \rightarrow x = 1,7 \cdot 10^{-2}$ M

$n_T = [2\ (0,02 - 0,017) + (2 \cdot 0,017)] \cdot 0,4 = 8 \cdot 10^{-3}$ moles;

$$p_T = \frac{0,008 \cdot 0,082 \cdot 423}{0,4} = 0,69 \text{ atm}$$

*c)* $[I_2] = 0,02 - 0,017 = 3 \cdot 10^{-3}$ M;
moles de $I_2 = 0,4 \cdot 3 \cdot 10^{-3} = 1,2 \cdot 10^{-3}$
masa de $I_2 = 1,2 \cdot 10^{-3} \cdot 254 = 0,3048$ g

**25. En un recipiente de 2 litros se introducen 0,020 moles de $N_2O_4$. Una vez cerrado y calentado a 30 °C, el $N_2O_4$ gaseoso se disocia parcialmente en $NO_2$ según la reacción: $N_2O_4$ (g) $\rightleftarrows$ 2 $NO_2$ (g). En el equilibrio existen 0,012 moles de $NO_2$.**

PAU

***a)* ¿Qué porcentaje de $N_2O_4$ se ha disociado. (Expresar como porcentaje en moles.)**

***b)* Calcula la constante $K_c$ a la temperatura indicada.**

**M(H) = 1,0; S = 32,1; O = 16,0; Na = 23,0; Cl = 35,5.**

*a)*

| | $N_2O_4$ (g) | $\rightleftarrows$ | 2 $NO_2$ (g) |
|---|---|---|---|
| Iniciales: | 0,02 | | 0 |
| Equilibrio: | $0,02(1-\alpha)$ | | $2 \cdot 0,02 \cdot \alpha$ |

Calculamos ahora el valor de $\alpha$:

$$0,012 = 2 \cdot 0,02\ \alpha;\ \alpha = 0,3 = 30\,\%$$

*b)* $K_c = \dfrac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \dfrac{\left(\dfrac{2 \cdot 0,02 \cdot 0,3}{2}\right)^2}{\dfrac{0,02(1-0,8)}{2}} = 5,14 \cdot 10^{-3}$

**26.** PAU **El yoduro de hidrógeno se descompone a 400 °C de acuerdo con la ecuación: 2 HI (g) $\rightleftarrows$ $H_2$ (g) + $I_2$ (g), siendo el valor de $K_c$ = 0,0156. Una muestra de 0,6 moles de HI se introduce en un matraz de 1 L y parte del HI se descompone hasta que el sistema alcanza el equilibrio.**

***a)*** **¿Cuál es la concentración de cada especie en el equilibrio?**

***b)*** **Calcula $K_p$.**

***c)*** **Calcula la presión total en el equilibrio.**

**Datos: R = 0,082 atm L mol$^{-1}$ K$^{-1}$**

*a)*

| | 2 HI (g) | $\rightleftarrows$ | $H_2$ (g) | + | $I_2$ (g) |
|---|---|---|---|---|---|
| Iniciales: | 0,6 | | 0 | | 0 |
| Equilibrio: | $0,6 - 2x$ | | $x$ | | $x$ |

$$K_c = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{x^2}{(0,6-2x)^2};\ 0,0156 = \frac{x^2}{(0,6-2x)^2} \rightarrow$$

$\rightarrow x = 0,06$

$[HI] = 0,6 - 2 \cdot 0,06 = 0,48$ mol/L;
$[H_2] = [I_2] = 0,06$ mol/L

*b)* $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$; $\Delta n = 0 \rightarrow K_p = K_c = 0,0156$

*c)* $$p\ HI = \frac{n_{HI} RT}{v} = \frac{0,48 \cdot 0,082 \cdot 673}{1} = 26,49 \text{ atm}$$

$$p\ H_2 = pI_2 \frac{n_{H_2} RT}{v} = \frac{0,06 \cdot 0,082 \cdot 673}{1} = 3,31 \text{ atm}$$

$p_T = pH_2 + pI_2 + pHI = 33,11$ atm

También puede aplicarse, sabiendo el $n^o_T = 2 \cdot 0,06 + 0,48 =$

$= 0,6$; $$p_T = \frac{0,6 \cdot 0,082 \cdot 673}{1} = 33,11 \text{ atm}$$

**27.** PAU **A 425 °C la $K_c$ para el equilibrio:**

**$I_2$ (g) + $H_2$ (g) $\rightleftarrows$ 2 HI (g), vale 54,8**

***a)*** **¿Cómo afecta al equilibrio una disminución de la presión del sistema y una disminución de volumen?**

***b)*** **Calcula las concentraciones en el equilibrio si al reactor de 20 litros de capacidad se le introducen 15 moles de iodo, 2 moles de hidrógeno y 25 moles de ioduro de hidrógeno.**

*a)* Una disminución de la presión hará que el equilibrio se desplace en el sentido en que aumente el n.º de moles de gas con el objetivo de que se mantenga constante el producto de *pV*. Como no hay variación en el número de moles estequiométricos gaseosos, no afectará al equilibrio. Lo mismo se puede decir del volumen.

*b)*

| | $I_2$ (g) | + | $H_2$ (g) | $\rightleftarrows$ | 2 HI (g) |
|---|---|---|---|---|---|
| Iniciales | 15 | | 2 | | 25 |

Calculamos el cociente de reacción, *Q*:

$$Q = \frac{\left(\frac{25}{20}\right)^2}{\left(\frac{15}{20}\right)\left(\frac{2}{20}\right)} = 20,83 \rightarrow Q < K_c$$

Este dato nos indica que, para que se alcance el equilibrio, la reacción debe desplazarse hacia la derecha; por tanto:

| | $I_2$ (g) | + | $H_2$ (g) | $\rightleftarrows$ | 2 HI (g) |
|---|---|---|---|---|---|
| Equilibrio | $15 - x$ | | $2 - x$ | | $25 + 2x$ |

De donde: $$K_c = 54,8 = \frac{\left(\frac{25+2x}{20}\right)^2}{\left(\frac{15-x}{20}\right)\left(\frac{2-x}{20}\right)}$$, de donde

$x = 1,04$ moles.

$[I_2] = (15 - 1,24)/20 = 0,698$ M;
$[H_2] = (2 - 1,24)/20 = = 0,048$ M;
$[HI] = (25 + 2 \cdot 1,24)/20 = 1,354$ M

**28.** PAU **Se introducen 2 moles de $COBr_2$ en un recipiente de 2 L y se calienta hasta 73 °C. El valor de la constante $K_c$, a esa temperatura, para el equilibrio:**

**$COBr_2$ (g) $\rightleftarrows$ CO (g) + $Br_2$ (g) es 0,09.**

**Calcula en dichas condiciones:**

***a)*** **El número de moles de las tres sustancias en el equilibrio.**

***b)*** **La presión total del sistema.**

***c)*** **El valor de la constante $K_p$.**

**Dato: *R* = 0,082 atm L mol$^{-1}$ K$^{-1}$.**

*a)*

| | $COBr_2$ (g) | $\rightleftarrows$ | CO (g) | + | $Br_2$ (g) |
|---|---|---|---|---|---|
| Iniciales | 2 | | 0 | | 0 |
| Equilibrio | $2 - x$ | | $x$ | | $x$ |

$$K_c = \frac{[CO][Br_2]}{[COBr_2]};\quad 0,09 = \frac{\frac{x}{2} \cdot \frac{x}{2}}{\frac{2-x}{2}} \rightarrow x = 0,516$$

$n\ COBr_2 = 2 - 0,516 = 1,484$

$n\ CO = n\ Br_2 = 0,516$

*b)* $$p_T = \frac{2\,516 \cdot 0,082 \cdot 346}{2} = 35,69 \text{ atm}$$

*c)* $K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = 0,09 \cdot (0,082 \cdot 346)^1 = 2,55$

**29.** PAU **En un recipiente de 25 L se introducen dos moles de hidrógeno, un mol de nitrógeno y 3,2 moles de amoniaco. Cuando se alcanza el equilibrio a 400 °C, el número de moles de amoniaco se ha reducido a 1,8. Para la reacción, 3 $H_2$ (g) + + $N_2$ (g) $\rightleftarrows$ 2 $NH_3$ (g). Calcula:**

***a)*** **El número de moles de $H_2$ y de $N_2$ en el equilibrio.**

***b)* Los valores de las constantes de equilibrio $K_c$ y $K_p$.**

**Datos: $R = 0{,}082$ atm L mol $^{-1}$ K $^{-1}$.**

*a)*

| | $3\ H_2\ (g)$ | $+$ | $N_2\ (g)$ | $\rightleftarrows$ | $2\ NH_3\ (g)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Iniciales | 2 | | 1 | | 3,2 |
| Equilibrio | $2 + 3x$ | | $1 + x$ | | $3{,}2 - 2x$ |

$n\ NH_3 = 1{,}8 = 3{,}2 - 2x$; de donde $x = 0{,}7$

$n\ N_2 = 1 + x = 1 + 0{,}7 = 1{,}7$

$n\ H_2 = 2 + 3x = 2 + 2{,}1 = 4{,}1$

*b)* $$K_c = \frac{\left(\frac{1{,}8}{25}\right)^2}{\left(\frac{4{,}1}{25}\right)^3\left(\frac{1{,}7}{25}\right)} = 17{,}28\,;$$

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta n} = 17{,}28 \cdot (0{,}082 \cdot 673)^{-2} = 5{,}67 \cdot 10^{-3}$$

**30. Una muestra que contiene 2,00 moles de yoduro de hidrógeno (HI) se introduce en un matraz de 1,00 litro y se calienta hasta 628 °C. A dicha temperatura, el yoduro de hidrógeno se disocia formando hidrógeno ($H_2$) y yodo ($I_2$). Sabiendo que la constante de equilibrio vale $3{,}80 \cdot 10^{-2}$, se pide:**

PAU

***a)* ¿Cuál es el porcentaje de disociación en estas condiciones?**

***b)* ¿Cuál es la concentración de los componentes del equilibrio?**

*a)* Se puede resolver este problema de dos formas: utilizando $x$, o directamente a partir del grado de disociación $\alpha$.

Para proceder al cálculo del porcentaje de disociación, hacemos el balance:

| | $2\ HI$ | $\rightleftarrows$ | $H_2$ | $+$ | $I_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| N.º moles iniciales: | 2 | | 0 | | 0 |
| N.º moles en el equilibrio: | $2 - 2x$ | | $x$ | | $x$ |

Para dicho equilibrio la expresión de $K_c$ será:

$$K_c = [H_2]\ [I_2]/[HI]^2 = (x/V)\ (x/V)\ /\ [(2 - 2x)/V]^2$$

Sustituyendo en dicha expresión los valores dados de $K_c$, y $V$ llegamos a la ecuación de segundo grado:

$$0{,}848\ x^2 + 0{,}304\ x - 0{,}152 = 0$$

Resolviendo dicha ecuación tenemos que $x = 0{,}28$.

A partir del valor de $x$ puede calcularse fácilmente el valor de $\alpha$, puesto que si de los dos moles iniciales de HI se disocian $2x$ moles ($2 \cdot 0{,}28 = 0{,}56$ moles), por cada mol que se tuviera de HI se disociarían $\alpha$ moles:

$$\frac{2 \text{ moles iniciales de HI}}{0{,}56 \text{ moles se disocian}} = \frac{1 \text{ mol de HI}}{\alpha \text{ moles}}$$

En este caso $x = \alpha$ y por tanto $\alpha = 0{,}28$ (28%).

El planteamiento, utilizando directamente el grado de disociación $\alpha$, sería:

| | $2\ HI$ | $\rightleftarrows$ | $H_2$ | $+$ | $I_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| N.º moles iniciales: | 2 | | 0 | | 0 |
| N.º moles en el equilibrio: | $2(1 - \alpha)$ | | $2\alpha/2$ | | $2\alpha/2$ |

La expresión de $K_c$ sería ahora:

$$K_c = [H_2]\ [I_2]/\ [HI]^2 = (\alpha/V)\ (\alpha/V)\ /\ [2(1 - \alpha)/V]^2$$

Sustituyendo en dicha expresión los valores dados de $K_c$ y $V$ llegamos a la ecuación de segundo grado:

$$0{,}848\ \alpha^2 + 0{,}304\ \alpha - 0{,}152 = 0$$

Resolviendo dicha ecuación tenemos que $\alpha = 0{,}28$ (28%).

*b)* Para determinar las concentraciones de los componentes en el equilibrio simplemente sustituimos los valores:

$$[HI]_{eq} = 2(1 - \alpha)/V = 2\ (1 - 0{,}28)/1 = 2\ (1 - 0{,}28) = \\ = 2 \cdot 0{,}72 = 1{,}44 \text{ M}$$

$$[H_2]_{eq} = [I_2]_{eq} = \alpha/V = 0{,}28/1 = 0{,}28 \text{ M}$$

**31. Para el equilibrio: $N_2O_4\ (g) \rightleftarrows 2\ NO_2\ (g)$ a 25 °C, el valor de $K_c$ es 0,04.**

PAU

***a)* Calcula el valor de $K_p$ a la misma temperatura.**

***b)* ¿Cómo influye la presión en este equilibrio?**

***c)* El tetraóxido de dinitrógeno es una sustancia sin color, mientras que el dióxido tiene un color rojo muy peculiar. Si una mezcla de los dos gases se mete en un tubo de gases, y se introduce en un baño de agua y hielo, la mezcla queda incolora. Por el contrario, si se mete el tubo en un baño a 90 °C, la mezcla toma color rojo. Justifica si el equilibrio indicado al comienzo es una reacción endotérmica o exotérmica.**

**Datos: $R = 8{,}314$ J/K mol $= 0{,}082$ atm L/K mol.**

*a)* $K_p = K_c\,(RT)^{\Delta n}$; $\Delta n = 2 - 1 = 1 \rightarrow K_p = 0{,}04\ (0{,}082 \cdot 298)^1 = 0{,}97$

*b)* Un aumento de la presión desplaza el equilibrio hacia donde menor sea el n.º de moles. En este caso hacia la izquierda. Una disminución de presión desplazaría el equilibrio hacia la derecha.

*c)* Si aumenta la temperatura el equilibrio toma el color rojo del $NO_2$: lo que ha sucedido es que el equilibrio se ha desplazado hacia la derecha, por tanto, la reacción debe ser exotérmica.

**32. La constante de equilibrio $K_p$ para la reacción:**

PAU

$$N_2\ (g) + 3\ H_2\ (g) \rightleftarrows 2\ NH_3\ (g)$$

**a 400 °C es $1{,}67 \cdot 10^{-4}$, expresando la presión atm.**

**Un recipiente de 2,0 litros contiene, a 25 °C, 0,01 moles de $N_2$, 0,02 moles de $H_2$, 0,03 moles de $NH_3$.**

**Se calienta la mezcla gaseosa hasta 400 °C, en presencia de un catalizador.**

***a)* Explica razonadamente si la mezcla está en equilibrio a 400 °C. Si no está en equilibrio, ¿en qué sentido transcurrirá la reacción?**

***b)* Una vez alcanzado el equilibrio, justifica qué pasará si:**

**1. Introducimos nitrógeno en el sistema.**

**2. Disminuimos la presión del sistema.**

**Datos: $R = 0{,}082$ atm L/K mol $= 8{,}31$ J/K mol**

*a)* Para saber si la mezcla está en equilibrio calculamos el cociente de reacción, $Q$:

$$N_2\,(g) + 3\,H_2\,(g) \rightleftarrows 2\,NH_3\,(g)$$

0,01/2 0,02/2 0,03/2

$$Q = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{\left(\frac{0{,}03\ \text{mol}}{2\ \text{L}}\right)^2}{\frac{0{,}01\ \text{mol}}{2\ \text{L}} \cdot \left(\frac{0{,}02\ \text{mol}}{2\ \text{L}}\right)^3} = 4{,}5 \cdot 10^4$$

Como $K_c = K_p\,(RT)^{-\Delta n}$ $K_c = 1{,}67 \cdot 10^{-4} \cdot (0{,}082 \cdot 673)^2 = 0{,}51$

Al no coincidir este valor con el del cociente de reacción, concluimos que la mezcla no está en equilibrio, y, como $Q > K_c$, podemos afirmar que hay un exceso de productos (amoniaco), por lo que la reacción evolucionará desplazándose hacia la izquierda, descomponiéndose el exceso de amoniaco.

$$Q = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{0{,}03^2}{0{,}01 \cdot 0{,}02^3} = 11{,}250$$

*b)* 1. Si se introduce $N_2$ en el sistema en equilibrio, este se desplazará hacia la derecha.

2. Si disminuimos la presión del sistema en equilibrio, este se desplazará hacia donde mayor sea el n.º de moles, es decir, hacia la izquierda.

**33. La constante de equilibrio $K_c$ para la reacción:** PAU

$$SO_2\,(g) + NO_2\,(g) \rightleftarrows SO_3\,(g) + NO\,(g)$$

**es igual a 3 a una temperatura determinada.**

***a)* Justifica por qué no está en equilibrio, a la misma temperatura, una mezcla formada por 0,4 moles de $SO_2$, 0,4 moles de $NO_2$, 0,8 moles de $SO_3$ y 0,8 moles de NO (en un recipiente de un litro).**

***b)* Determina la cantidad que habrá de cada especie en el momento de alcanzar el equilibrio.**

***c)* Justifica hacia dónde se desplazará el equilibrio si se incrementa el volumen del recipiente a 2 L.**

*a)* $K_c = \dfrac{[NO][SO_3]}{[SO_3][NO_2]} = 3;\ Q = \dfrac{0{,}8 \cdot 0{,}8}{0{,}4 \cdot 0{,}4} = 4$

Como el valor de $Q > K_c$, la mezcla no está en equilibrio, y para que se alcance este habrán de aumentar las concentraciones de los reactivos, desplazándose la reacción hacia la izquierda.

*b)*

| | $SO_2\,(g)$ | $NO_2\,(g)$ | $SO_3\,(g)$ | $NO\,(g)$ |
|---|---|---|---|---|
| Iniciales | 0,4 | 0,4 | 0,8 | 0,8 |
| Equilibrio | $0{,}4 + x$ | $0{,}4 + x$ | $0{,}8 - x$ | $0{,}8 - x$ |

$$K_c = 3 = \frac{(0{,}8 - x)^2}{(0{,}4 + x)^2} \rightarrow x = 0{,}04$$

De donde: $[SO_2] = [NO_2] = 0{,}44$ mol/L;
$[SO_3] = [NO] = 0{,}76$ mol/L

*c)* La variación del volumen por un aumento de presión, en este caso no tiene consecuencias, porque: $\Delta n = 0$.

**34. A 473 K y 2 atm de presión, el $PCl_5$ se disocia un 50 % según la siguiente reacción:** PAU

$$PCl_5\,(g) \rightleftarrows PCl_3\,(g) + Cl_2\,(g)$$

***a)* ¿Cuánto valdrán $K_c$ y $K_p$?**

***b)* Calcula las presiones parciales de cada gas en el equilibrio.**

***c)* Justifica cómo influiría en el grado de disociación un aumento de la presión.**

**Dato: $R = 0{,}082$ atm L K$^{-1}$ mol$^{-1}$.**

*a)* y *b)*

| | $PCl_5\,(g)$ | $\rightleftarrows$ | $PCl_3\,(g)$ | $+$ | $Cl_2\,(g)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Iniciales | $n_0$ | | 0 | | 0 |
| Equilibrio | $n_0(1 - \alpha)$ | | $n_0\,\alpha$ | | $n_0\,\alpha$ |

La presión parcial es: $p_i = \chi_i\,p_T$; $\alpha = 0{,}5$

El n.º de moles totales es:

$$n_0(1 - \alpha) + n_0\,\alpha + n_0\,\alpha = n_0(1 + \alpha) = 1{,}5\ n_0$$

$$\chi_{PCl_3} = \chi_{Cl_2} = \frac{0{,}5 n_0}{1{,}5 n_0} = 0{,}33;\ \chi_{PCl_5} = \frac{0{,}5 n_0}{1{,}5 n_0} = 0{,}33$$

$$pCl_2 = pPCl_3 = pPCl_5 = 2 \cdot 0{,}33 = 0{,}66\ \text{atm}$$

$$K_p = \frac{pPCl_3\ pCl_2}{pPCl_5} = \frac{0{,}66 \cdot 0{,}66}{0{,}66} = 0{,}66;$$

$$K_c = K_p\,(RT)^{-\Delta n} = 0{,}66 \cdot (0{,}082 \cdot 473)^{-1} = 0{,}017$$

*c)* Un aumento de la presión desplazaría el equilibrio hacia la izquierda, que es el sentido en que disminuye el n.º de moles para que $pV =$ cte.

En este caso, el $PCl_5$ se disociará menos y el valor de $\alpha$ disminuirá respecto al valor inicial.

**35. En un recipiente se mezclan 5 moles de metano y 3 de monóxido de carbono, que ejercen sobre las paredes una presión total de 3 atm.** PAU

***a)* Calcula la presión parcial de cada gas.**

***b)* Calcula la temperatura si el volumen del recipiente es de 80 L.**

***c)* Si en el recipiente se introducen 11 g de monóxido de carbono, sin variar la temperatura, calcula la presión final de la mezcla y justifica cómo variará la presión parcial del metano.**

**$M$ (C) = 12, O = 16, H = 1; $R$ = 0,082 atm L/(mol K) = = 8,31 J/(mol K)**

*a)* En el equilibrio se tiene un total de: $3 + 5 = 8$ moles de gases, por tanto las fracciones molares de los dos gases serán:

$$\chi_{CH_4} = 5/8;\ \chi_{CO} = 3/8.$$

Las presiones parciales de cada gas serán:

$$pCH_4 = (5/8) \cdot 3 = 1{,}875\ \text{atm}$$

$$pCO = (3/8) \cdot 3 = 1{,}125\ \text{atm}$$

*b)* Utilizando la ecuación: $pV = nRT$

$$T = \frac{3 \cdot 80}{0{,}082 \cdot 8} = 365{,}85\ \text{K}$$

*c)* Se añaden 11 g de CO equivalentes a 0,39 moles de CO. La nueva presión parcial del CO será:

$$p\ CO = \frac{3{,}39 \cdot 0{,}082 \cdot 365{,}85}{80} = 1{,}271 \text{ atm}$$

Por tanto, la presión total de la mezcla será:

$$1{,}875 + 1{,}271 = 3{,}146 \text{ atm}$$

La presión del $CH_4$ no variará, al no hacerlo ni el volumen ni la temperatura.

**36.** PAU **Para la siguiente reacción:**

$$CO\ (g) + H_2O\ (g) \rightleftarrows CO_2\ (g) + H_2\ (g)$$

**Los valores de la constante de equilibrio $K_p$ a las temperaturas de 690 K y 800 K son, respectivamente, 10 y 3,6. En un recipiente de 10 litros de capacidad, a 690 K, se introduce 1 mol de CO y un mol de $H_2O$.**

***a)* Determina la composición del sistema una vez alcanzado el equilibrio.**

***b)* Justifica cómo afecta al equilibrio un cambio de la presión total del sistema.**

***c)* Razona si la reacción es exotérmica o endotérmica.**

**Dato: $R = 8{,}31$ J K$^{-1}$ mol$^{-1}$**

*a)*

| | $CO\ (g)$ + | $H_2O\ (g)$ $\rightleftarrows$ | $CO_2\ (g)$ + | $H_2\ (g)$ |
|---|---|---|---|---|
| Iniciales | 0,1 | 0,1 | 0 | 0 |
| Equilibrio | $0{,}1 - x$ | $0{,}1 - x$ | $x$ | $x$ |

$$K_c = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} = \frac{x^2}{(0{,}1 - x)^2}, \text{ de donde } x = 0{,}076 \text{ M}$$

$K_c = K_p$, ya que $\Delta n = 0$. Luego en el equilibrio habrá:

$[CO_2] = [H_2] = 0{,}076$ M;

$[CO] = [H_2O] = 0{,}1 - 0{,}076 = 0{,}024$ M

*b)* Una variación de la presión total no afecta al equilibrio, puesto que el número de moles es el mismo en los reactivos que en los productos, $\Delta n = 0$.

*c)* Observando los valores de las constantes de equilibrio según la temperatura, se deduce que un aumento de la temperatura hace disminuir la constante de equilibrio, por tanto, la reacción será exotérmica.

**37.** PAU **La solubilidad del nitrato de potasio en agua varía con la temperatura, según se indica en la tabla:**

| T °C | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| s | 20 | 32 | 48 | 65 | 85 | 108 | 132 |

**Donde «s» representa los gramos de nitrato de potasio que se disuelven en 100 gramos de agua.**

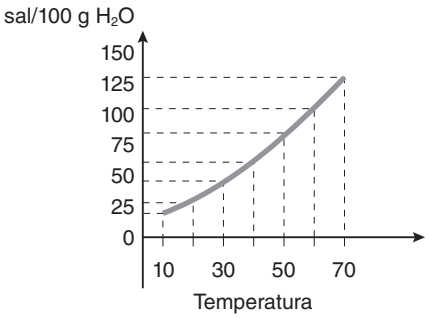
***a)* Haz una gráfica que represente la variación de la solubilidad con la temperatura.**

***b)* Calcula, aproximadamente, la solubilidad del nitrato de potasio a 35 °C.**

***c)* A 50 °C, una disolución de nitrato de potasio al 30 %, ¿es saturada?**

***d)* ¿Qué cantidad de precipitado habrá a 50 °C en una disolución preparada con 200 gramos de nitrato de potasio en 200 gramos de agua?**

*a)*




*b)* Interpolando en la gráfica, aproximadamente a 35 ºC se podrán disolver 56 g de sal en 100 g de $H_2O$.

*c)* Una disolución al 30 % contiene 30 g de sal por cada 100 g de disolución, es decir, por cada 70 g de $H_2O$.

$$\frac{30 \text{ g } KNO_3}{70 \text{ g } H_2O} = \frac{x \text{ g } KNO_3}{100 \text{ g } H_2O};\ x = 42{,}85 \frac{\text{g } KNO_3}{100 \text{ g } H_2O}$$

Según los datos de la tabla, a 50 ºC la máxima cantidad de soluto que admite la disolución es de 85 g/100 g de $H_2O$. Como la cantidad disuelta es menor a 42,85 g, la disolución no está saturada.

*d)* Una disolución de 200 g $KNO_3$/200 g $H_2O$ a 50 ºC sería equivalente a otra de 100 g $KNO_3$/100 g $H_2O$. Observando los valores de la tabla, sabemos que la máxima solubilidad a 50 ºC es de 85 g de $KNO_3$, por tanto existirá un precipitado no disuelto de:

$100 - 85 = 15$ g de $KNO_3$ por cada 100 g de agua, por lo que, como hay el doble habrá sin disolver 30 g de $KNO_3$.

**38.** PAU **A temperatura ambiente una disolución saturada de cloruro de plomo (II) contiene 1,004 g de la sal en 250 mL de disolución.**

***a)* Calcula el producto de solubilidad del cloruro de plomo (II).**

***b)* Determina si se producirá precipitación al mezclar 10 cm$^3$ de disolución de cloruro de sodio 0,1 M con 30 cm$^3$ de disolución de nitrato de plomo (II) 0,01 M.**

**Masas atómicas: Cl = 35,5; Pb = 207,2.**

*a)*

$$PbCl_2 \rightleftarrows Pb^{2+} + 2Cl^-$$
$$s \qquad s \qquad 2s$$

$$K_s = [Pb^{2+}][Cl^-]^2$$

$$[Pb^{2+}] = \frac{\frac{1{,}004}{278}}{0{,}250} = 0{,}0144;\ [Cl^-] = 2\ [Pb^{2+}] = 0{,}0288;$$

$$Kp_s = 0{,}0144 \cdot 0{,}0288^2 = 1{,}2 \cdot 10^{-5}$$

*b)* $$[Cl^-] = \frac{0{,}1 \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{40 \cdot 10^{-3}} = 0{,}025$$

$$[Pb^{2+}] = \frac{0{,}01 \cdot 30 \cdot 10^{-3}}{40 \cdot 10^{-3}} = 0{,}0075;$$

$$Kp_s' = 0{,}0075 \cdot (0{,}025)^2 = 4{,}69 \cdot 10^{-6}$$

Como $Kp_s' < Kp_s$ no se producirá el precipitado.

**39. El yoduro de plomo (II) es una sal de color rojo, muy soluble en el agua fría, que es posible obtener mezclando disoluciones de nitrato de plomo (II) y yoduro de potasio.** PAU

***a)* Escribir la reacción de precipitación que tiene lugar.**

***b)* Si mezclamos un litro de disolución 0,1 M de nitrato de plomo 2 con un litro de disolución 0,1 M de yoduro de potasio, calcula los gramos de yoduro de plomo 2 que se obtendrán (supón que es totalmente soluble).**

***c)* Explica qué procedimiento seguirías en el laboratorio para preparar las disoluciones anteriores a partir de los productos sólidos y para separar el precipitado formado.**

**M (N) = 14 ; O = 16 ; K = 39 ; I = 127 ; Pb = 207**

*a)* $2\ KI + Pb(NO_3)_2 \rightleftarrows PbI_2 \downarrow + 2\ KNO_3$

*b)* Determinamos los moles de cada reactivo empleado, y con ello calcularemos la especie limitante.

Moles de KI = 0,1 · 1 = 0,1 moles

Moles de $Pb(NO_3)_2$ = 0,1 · 1 = 0,1 moles

$$\frac{2 \text{ mol de KI}}{1 \text{ mol de } Pb(NO_3)_2} = \frac{0{,}1 \text{ mol de KI}}{x \text{ moles de } Pb(NO_3)_2}$$

$$x = 0{,}05 \text{ moles de } Pb(NO_3)_2$$

$$\frac{2 \text{ mol de KI}}{1 \text{ mol de } Pb(NO_3)_2} = \frac{x \text{ mol de KI}}{0{,}1 \text{ moles de } Pb(NO_3)_2}$$

$$y = 0{,}2 \text{ moles de KI}$$

Por tanto, el reactivo limitante es el KI, pues solo tenemos 0,1 moles de KI.

$$\frac{2 \text{ mol de KI}}{1 \text{ mol de } PbI_2} = \frac{0{,}1 \text{ mol de KI}}{x \text{ moles de } PbI_2} \text{ de donde:}$$

$$x = 0{,}05 \text{ moles de } PbI_2$$

$$\text{Masa de } PbI_2 = 0{,}05 \text{ moles } PbI_2 \cdot \frac{461 \text{ g de } PbI_2}{1 \text{ mol de } PbI_2} = 23{,}05 \text{ g}$$

*c)* En cada caso, se disolverá la masa correspondiente de sal en $H_2O$ y enrasaremos a 1 L. Para separar la sal precipitada, se filtrará la disolución resultante, se lavaría el sólido precipitado con $H_2O$ destilada y se secaría.

**40. A 25 °C, 1 L de agua disuelve 1,31 · $10^{-5}$ moles de cloruro de plata. Calcula:** PAU

***a)* El producto de solubilidad del cloruro de plata a esa temperatura.**

***b)* La solubilidad del cloruro de plata (en g $L^{-1}$) en una disolución $10^{-2}$ M de cloruro de sodio.**

**Datos: masas atómicas Ag = 108, Cl = 35,5.**

El equilibrio es: $AgCl\ (s) \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-$

$s = 1{,}31 \cdot 10^{-5}$ M  $s$  $s$  $s$

*a)* Por tanto:

$$K_s = [Ag^+]\,[Cl^-] = s \cdot s = s^2 = (1{,}31 \cdot 10^{-5})^2 = 1{,}72 \cdot 10^{-10}$$

*b)* $$1{,}72 \cdot 10^{-10} = 10^{-2} \cdot [Ag^+];\ [Ag^+] = 1{,}72 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$s = 1{,}72 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L} \cdot 143{,}5 \text{ g/mol} = 2{,}46 \cdot 10^{-6} \text{ g/L}$$

**41. Se tiene una disolución saturada de fosfato de plata [tetraoxofosfato (V) de plata]. Calcula:** PAU

***a)* La solubilidad de dicha sal expresada en g $L^{-1}$.**

***b)* El volumen de disolución que sería preciso evaporar para obtener un residuo de 11,8 mg de dicha sal.**

**Datos: $K_s$ [$Ag_3PO_4$] = 1,0 · $10^{-18}$, (M) Ag = 108, P = 31, O = 16**

*a)* El equilibrio será: $Ag_3PO_4\ (s) \rightleftarrows 3\ Ag^+ + PO_4^{3-}$

$s$  $3s$  $s$

$$K_s = [Ag^+]^3\,[PO_4^{3-}] = (3s)^3\,s = 27s^4;\ s = \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}} = 1{,}39 \cdot 10^{-5}$$

$$s = 1{,}39 \cdot 10^{-5}\ \frac{\text{moles}}{\text{L}} \cdot \frac{419 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 5{,}82 \cdot 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$$

*b)* La solubilidad nos dice que podemos disolver como máximo 5,82 · $10^{-3}$ gramos por cada litro, o lo que es lo mismo, si evaporamos 1 L de una disolución saturada de fosfato de plata obtendremos 5,82 · $10^{-3}$ gramos de fosfato. Como queremos obtener 11,8 · $10^{-3}$ gramos de fosfato, tendremos que evaporar:

$$\frac{1 \text{ L}}{5{,}82 \cdot 10^{-3} \text{ g de fosfato}} = \frac{V}{11{,}8 \cdot 10^{-3}}$$

de donde $V$ = 2,027 L

$$11{,}8 \cdot 10^{-3} \text{ g } Ag_3PO_4 \cdot \frac{1 \text{ L disolución saturada}}{5{,}82 \cdot 10^3 \text{ g } Ag_3PO_4} = 2{,}027 \text{ L disolución saturada} \approx 2 \text{ L}$$

Habría que evaporar aproximadamente 2 L de disolución para obtener dicho residuo.

**42. ¿Qué volumen de disolución saturada de cloruro de plomo (II) se puede preparar con 1 gramo de dicha sal?** PAU

**Datos: $K_s$ ($PbCl_2$) = 1,70 · $10^{-5}$. (M) Cl = 35,5; Pb = 208.**

El equilibrio que se formará es: $PbCl_2 \rightleftarrows Pb^{2+} + 2Cl^-$

$s$  $s$  $2s$

$$K_s = [Pb^{2+}]\,[Cl^-]^2 = s\,(2s)^2 = 4s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 1{,}62 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$s = 0{,}0162 \frac{\text{mol}}{L} \cdot 279 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 4{,}52 \text{ g/L}$$

Podríamos preparar una disolución saturada con 4,52 gramos por litro, como disponemos sólo de 1 gramo podemos preparar:

$$\frac{1}{4{,}52} = 0{,}2212 \text{ L es decir, } 221{,}2 \text{ mL}$$

$$1 \text{ g } PbCl_2 \cdot \frac{1 \text{ L disolución saturada}}{4{,}52 \text{ g } PbCl_2} = 0{,}221 \text{ L disolución saturada} = 221 \text{ mL}$$

**43. A 627 °C, la $K_p$ para la descomposición del etano en eteno e hidrógeno es 0,051.**

**Calcula la fracción de etano descompuesto (transformado) en presencia de un catalizador, sabiendo que la presión total en el equilibrio es de 0,75 atmósferas.**

| | $CH_3{-}CH_3$ | $\rightleftarrows$ | $CH_2{=}CH_2$ | + | $H_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Iniciales | $n_o$ | | 0 | | 0 |
| Equilibrio | $n_0(1-\alpha)$ | | $n_0\alpha$ | | $n_0\alpha$ |

El n.º de moles totales en el equilibrio será:

$$n_0(1-\alpha) + n_0\,\alpha + n_0\,\alpha = n_0(1+\alpha)$$

$$K_p = \frac{p_{eteno}\ PH_2}{p_{etano}}$$

$$p_i\,CH_2{=}CH_2{=}\chi_i CH_2{=}CH_2\ p_T;$$

$$p_iH_2{=}\chi_iH_2\ p_T;\ p_i\,CH_3{-}CH_3{=}\chi_iCH_3{-}CH_3\ p_T$$

$$\chi CH_2 = CH_2 = \chi H_2 = \frac{n_0\,x}{n_0\,(1+x)} = \frac{x}{1+x};$$

$$\chi CH_3 - CH_3 = \frac{n_0\,(1-x)}{n_0\,(1+x)} = \frac{(1-x)}{(1+x)}$$

$$0{,}051 = \frac{\left(\frac{x}{1+x}\right)^2 p_T^2}{\left(\frac{1-x}{1+x}\right)p_T}, \text{ de donde } \alpha = 0{,}253 \rightarrow \alpha = 25{,}2\,\%$$

**44. El $COCl_2$ gaseoso se disocia a 1 000 K según la reacción:**

$$COCl_2\ (g) \rightleftarrows CO\ (g) + Cl_2\ (g)$$

***a)* Calcula $K_p$ cuando la presión de equilibrio es 1 atm y el porcentaje de disociación es del 49,2 %.**

***b)* Si la energía libre estándar (25 °C y 1 atm) del equilibrio de disociación es $\Delta G^o = +\,73{,}1$ kJ, calcula las constantes $K_c$ y $K_p$ para el equilibrio anterior a 25 °C.**

*a)*

| | $COCl_2$ (g) | $\rightleftarrows$ | CO (g) | + | $Cl_2$ (g) |
|---|---|---|---|---|---|
| Iniciales | $n_0$ | | 0 | | 0 |
| Equilibrio | $n_0\,(1-0{,}492)$ | | $n_0 \cdot 0{,}492$ | | $n_0 \cdot 0{,}492$ |

El n.º de moles totales en el equilibrio es:

$$n_0(1-0{,}492) + n_0 \cdot 0{,}492 + n_0 \cdot 0{,}492 = 1{,}492\ n_0$$

$$p\ COCl_2 = \frac{n_0\,(1-0{,}492)}{n_0\,1{,}492} \cdot 1 = 0{,}34 \text{ atm};$$

$$p\ CO = p\ Cl_2 = \frac{0{,}492\ n_0}{1{,}492\ n_0} = 0{,}329 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{p\text{CO}\ p\text{Cl}_2}{p\text{COCl}_2} = \frac{0{,}329^2}{0{,}34} = 0{,}318$$

*b)* $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$; $73{,}1 = -8{,}31 \cdot 298 \cdot \ln K_p$

$\ln K_p = -0{,}0295$; $K_p = 0{,}97$

$K_c = K_p\,(RT)^{-\Delta n}$; $K_c = 0{,}97 \cdot (0{,}082 \cdot 298)^{-1} = 0{,}040$

**45. La oxidación del cloruro de hidrógeno a 423 K tiene la siguiente reacción de equilibrio:**

$$4\ HCl\ (g) + O_2\ (g) \rightleftarrows 2\ H_2O\ (g) + 2\ Cl\ (g);\ \Delta H < 0$$

**Inicialmente, disponemos de 3,6 moles de HCl y 2 moles de oxígeno en un recipiente de 2 litros, y al llegar al equilibrio quedan 1,4 moles de oxígeno sin reaccionar.**

***a)* Calcula el valor de $K_c$ a 423 K.**

***b)* Justifica cómo evoluciona el equilibrio cuando se aumenta la temperatura del sistema y cuando se aumenta la presión.**

*a)*

| | 4 HCl (g) | + | $O_2$ (g) | $\rightleftarrows$ | 2 $H_2O$ (g) | + | 2 $Cl_2$ (g) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Iniciales | 3,6 | | 2 | | 0 | | 0 |
| Equilibrio | $3{,}6-4x$ | | $2-x$ | | $2x$ | | $2x$ |

Han quedado 1,4 moles de oxígeno sin reaccionar, por tanto:

$$2 - x = 1{,}4 \rightarrow x = 0{,}6 \text{ moles}$$

$$K_c = \frac{[H_2O]^2\,[Cl_2]^2}{[HCl]^4\,[O_2]} = \frac{\left(\frac{1{,}2 \text{ mol}}{2 \text{ L}}\right)^2 \cdot \left(\frac{1{,}2 \text{ mol}}{2 \text{ L}}\right)^2}{\left(\frac{1{,}2 \text{ mol}}{2 \text{ L}}\right)^4 \cdot \frac{1{,}4 \text{ mol}}{2 \text{ L}}} = 1{,}428$$

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta n};\ K_p = 1{,}428 \cdot (0{,}082 \cdot 423)^{-1} = 0{,}041$$

*b)* Como $\Delta H < 0$, la reacción es exotérmica y desprende energía. Al aumentar la temperatura estamos aumentando el calor del sistema, y el equilibrio se desplazará para contrarrestar ese cambio desplazándose hacia la izquierda, hacia la formación de reactivos.

**46. En un recipiente cerrado y vacío de 2 litros se introducen 2,62 g de cloruro de nitrosilo NOCl. Se eleva la temperatura a 350 °C, y cuando se establece el equilibrio:**

$$NOCl\ (g) \rightleftarrows NO\ (g) + \frac{1}{2}\ Cl_2\ (g)$$

**La presión en el recipiente es de 1,33 atm. Calcula:**

***a)* El valor de $K_c$ y $K_p$ para este equilibrio a 350 °C.**

***b)* La concentración molar de cloro en el equilibrio.**

**Datos: masas atómicas: N = 14; O = 16; Cl = 35,5. $R$ = 0,082 atm L/ mol K.**

La concentración inicial de NOCl es:

$$2{,}62 \text{ g NOCl} \cdot \frac{1 \text{ mol NOCl}}{65{,}5 \text{ g NOCl}} = 0{,}04 \text{ mol NOCl}$$

$$0{,}04 \text{ mol NOCl} / 2 \text{ L} = 0{,}02 \text{ mol L}^{-1} \text{ NOCl}$$

| El equilibrio es: | $NOCl\ (g)$ | $\rightleftarrows$ | $NO\ (g) +$ | $1/2\ Cl_2\ (g)$ |
|---|---|---|---|---|
| Iniciales | 0,02 | | 0 | 0 |
| Equilibrio | $0{,}02 - c$ | | $c$ | $1/2c$ |

La concentración total es:

$$c_T = 0{,}02 - c + c + 1/2\ c = 0{,}02 + 1/2\ c$$

$$p_T\ V = n_T\ R\ T \Rightarrow p_T = c_T\ R\ T$$

$$\Rightarrow c_T = \frac{p_T}{RT} = \frac{1{,}33\ \text{atm}}{0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \cdot 623\ \text{K}} = 0{,}026\ \text{mol L}^{-1}$$

De donde obtenemos que $c = 0{,}012$, por lo que las concentraciones en el equilibrio son:

$[NOCl] = 0{,}008$ mol $L^{-1}$; $[NO] = 0{,}012$ mol $L^{-1}$;
$[Cl_2] = 0{,}006$ mol $L^{-1}$

*a)* $$K_c = \frac{[NO][Cl_2]^{1/2}}{[NOCl]} = \frac{0{,}012 \cdot (0{,}006)^{1/2}}{0{,}008} = 0{,}116$$

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta n} \Rightarrow K_p = 0{,}116 \cdot (0{,}082 \cdot 623)^{1/2} = 0{,}829$$

*b)* Ya está contestado en el razonamiento: $[Cl_2] = 0{,}006$ mol $L^{-1}$.

## Importancia de la ley de Chatelier en la vida de los alpinistas. Cuestiones

**1. Suponiendo que la relación en la que se combinan la molécula de hemoglobina con oxígeno para formar la oxihemo-globina es una relación endotérmica, ¿cuál crees que será la estación más idónea para acometer la escalada del monte Everest?**

***a)* Primavera.** ***b)* Verano.**
***c)* Otoño.** ***d)* Invierno.**

Tendría que ser aquella en la que la escalada se hiciera a mayor temperatura, para favorecer la formación del producto oxihemoglobina. Por lo tanto, debería ser en verano. Respuesta *b)*.

**2. Investiga y averigua el efecto que produce un aumento de la presión sanguínea, debido al ejercicio físico, en la liberación del oxígeno hacia los tejidos del organismo.**

Al ser el oxígeno el único componente gaseoso en la reacción de liberación del oxígeno desde la oxihemoglobina, un aumento de la presión disminuye la liberación, con lo que perjudicaría la liberación de oxígeno, aumentando el cansancio y la fatiga muscular.

**3. ¿Por qué crees que se permite mejorar el porcentaje de EPO a los deportistas si la fabrican ellos entrenando en altura y no si se lo inyectan?**

***a)* Porque se permite solo lo que es natural y no lo que es artificial.**

***b)* Porque se produce más lentamente y el cuerpo se aclimata correctamente a la cantidad de EPO.**

***c)* Porque daría ventaja a los deportistas con mayores recursos económicos que otros.**

***d)* Porque está prohibido usar jeringuillas para evitar la transmisión del VIH en deportistas.**

Respuesta *b)*. Al fabricarla el cuerpo de forma natural, no se producen problemas de exceso de viscosidad en la sangre.

## Actividades

**1. Indica cuál es la base conjugada de las siguientes especies químicas cuando actúan como ácidos en una reacción ácido-base: $H_2O$, $NH_4^+$, $HCO_3^-$, $H_2PO_4^-$.**

Base conjugada del $H_2O \Rightarrow OH^-$

Base conjugada del $NH_4^+ \Rightarrow NH_3$

Base conjugada del $HCO_3^- \Rightarrow CO_3^{2-}$

Base conjugada del $H_2PO_4^- \Rightarrow HPO_4^{2-}$

**2. Indica cuál es el ácido conjugado de las siguientes especies químicas cuando actúan como base en una reacción ácido-base: $NH_3$, $H_2O$, $OH^-$, $HCO_3^-$, $H_2PO_4^-$.**

$NH_4^+$; $H_3O^+$; $H_2O$; $H_2CO_3$; $H_3PO_4$

**3. Completa las siguientes reacciones ácido-base, indica qué especies químicas son el ácido I y la base II y cuáles sus conjugados.**

***a)*** **$HCl + OH^- \rightarrow$**

***b)*** **(Ácido benzoico) $C_6H_5COOH + H_2O \rightarrow$**

***c)*** **$CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow$**

***d)*** **$NH_3 + H_2O \rightarrow$**

*a)* $\underset{\text{Ácido I}}{HCl} + \underset{\text{base II}}{OH^-} \rightarrow \underset{\text{base conj. I}}{Cl^-} + \underset{\text{ácido conj. II}}{H_2O}$

*b)* $\underset{\text{Ácido I}}{C_6H_5COOH} + \underset{\text{base II}}{H_2O} \rightarrow \underset{\text{base conj. I}}{C_6H_5COO^-} + \underset{\text{ácido conj. II}}{H_3O^+}$

*c)* $\underset{\text{Ácido I}}{CO_3^{2-}} + \underset{\text{base II}}{H_2O} \rightarrow \underset{\text{base conj. I}}{HCO_3^-} + \underset{\text{ácido conj. II}}{OH^-}$

*d)* $\underset{\text{Ácido I}}{NH_3} + \underset{\text{base II}}{H_2O} \rightarrow \underset{\text{base conj. I}}{NH_4^+} + \underset{\text{ácido conj. II}}{OH^-}$

**4. Indica todas las especies químicas presentes en las siguientes disoluciones acuosas de ácidos fuertes:**

***a)*** **Ácido clorhídrico.**

***b)*** **Ácido nítrico.**

***c)*** **Ácido perclórico.**

***d)*** **Ácido iodhídrico.**

*a)* $Cl^-$, $H_2O$, $OH^-$ y $H_3O^+$

*b)* $NO_3^-$, $H_2O$, $OH^-$ y $H_3O^+$

*c)* $ClO_4^-$, $H_2O$, $OH^-$ y $H_3O^+$

*d)* $I^-$, $H_2O$, $OH^-$ y $H_3O^+$

**5. Escribe la ecuación de ionización y calcula la concentración de iones hidronio en las siguientes disoluciones acuosas de ácidos fuertes:**

***a)*** **0,05 moles de HCl en 1 litro de disolución.**

***b)*** **10 g de ácido perclórico en 1,7 litros de disolución.**

***c)*** **35 g de ácido nítrico en 2,5 litros de disolución.**

***d)*** **Una disolución de ácido clorhídrico 0,2 M.**

***e)*** **Una disolución de ácido sulfúrico 0,1 M (considera la disociación completa).**

*a)* $HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$. El ácido está totalmente ionizado.

$$[H_3O^+] = 0{,}05 \text{ mol L}^{-1}$$

*b)* $HClO_4 + H_2O \rightarrow ClO_4^- + H_3O^+$

Antes de ionizarse:

$$[HClO_4] = \frac{\text{n.º g } HClO_4 / \text{Mm } HClO_4}{\text{n.º L disolución}} = \frac{10 \text{ g}/100{,}5 \text{ g mol}^{-1}}{1{,}7 \text{ L}} = 0{,}058 \text{ mol L}^{-1}$$

Como está totalmente ionizado:

$[H_3O^+]$ = concentración inicial de ácido = 0,058 mol $L^{-1}$

*c)* $HNO_3 + H_2O \rightarrow NO_3^- + H_3O^+$

Antes de ionizarse:

$$[HNO_3] = \frac{\text{n.º g } HNO_3/\text{Mm}HNO_3}{\text{n.º L disolución}} = \frac{35 \text{ g}/63 \text{ g mol}^{-1}}{2{,}5 \text{ L}} = 0{,}22 \text{ mol L}^{-1}$$

$[H_3O^+]$ = concentración inicial de ácido = 0,22 mol $L^{-1}$

*d)* $HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$. El ácido está totalmente ionizado $[H_3O^+] = 0{,}2$ mol $L^{-1}$.

*e)* $H_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H_3O^+$.

$[H_3O^+] = 2 \cdot 0{,}1 \text{ mol L}^{-1} = 0{,}2 \text{ mol L}^{-1}$

**6. Escribe la ecuación de ionización y calcula la concentración de iones hidróxido ($OH^-$) en las siguientes disoluciones acuosas de hidróxidos alcalinos y alcalinotérreos. Explica por qué sus disoluciones son básicas:**

***a)*** **0,4 moles de KOH en 5 litros de disolución.**

***b)*** **10 g de hidróxido sódico en 2 litros de disolución.**

***c)*** **25 g de hidróxido bárico en 3 litros de disolución.**

***d)*** **0,2 g de $Ca(OH)_2$ en 250 mL de disolución.**

*a)* $KOH \rightarrow K^+ + OH^-$. La ecuación está totalmente desplazada a la derecha.

$$[OH^-] = [KOH]_{inicial}$$

$$[KOH]_{inicial} = \frac{\text{n.º moles KOH}}{\text{n.º L disolución}} = \frac{0{,}4 \text{ mol}}{5 \text{ L}} = 0{,}08 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[OH^-] = 0{,}08 \text{ mol L}^{-1}$$

*b)* $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$. La ecuación está totalmente desplazada a la derecha.

$$[OH^-] = [NaOH]_{inicial}$$

$$[NaOH]_{inicial} = \frac{\text{n.º g NaOH}/\text{MmNaOH}}{\text{n.º L disolución}} = \frac{10 \text{ g}/40 \text{ g mol}^{-1}}{2 \text{ L}} = 0{,}125 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[OH^-] = 0{,}125 \text{ mol L}^{-1}$$

*c)* $Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2\ OH^-$. La ecuación está totalmente desplazada a la derecha.

$$[OH^-] = 2\ [BaOH]_{inicial}$$

$$[Ba(OH)_2]_{inicial} = \frac{\text{n.º g } Ba(OH)_2 / \text{MmBa}(OH)_2}{\text{n.º L disolución}} =$$

$$= \frac{25 \text{ g}/171{,}3 \text{ g mol}^{-1}}{3 \text{ L}} = 0{,}048 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[OH^-] = 0{,}096 \text{ mol L}^{-1}$$

*d)* $Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$

$$[OH^-] = 2 \cdot [Ca(OH)_2]_0 = 2 \cdot \frac{\dfrac{0{,}2 \text{ g}}{74 \text{ g/mol}}}{\dfrac{250 \text{ mL}}{1000 \text{ mL/L}}} = 0{,}022 \text{ mol L}^{-1}$$

**7. Utilizando la expresión de $K_w$, calcula la concentración de $OH^-$ en las siguientes disoluciones.**

***a)* El agua pura.**

***b)* Una disolución en la que $[H_3O^+] = 4{,}3 \cdot 10^{-4}$ mol L$^{-1}$.**

***c)* Una disolución 0,02 M de ácido perclórico (ácido fuerte).**

***d)* Una disolución 0,15 M de ácido acético o etanoico ($K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$).**

$$[H_3O^+]\,[OH^-] = K_w = 10^{-14}$$

*a)* En agua pura $[H_3O^+] = [OH^-]$; $[OH^-]^2 = 10^{-14}$; $[OH^-] = 10^{-7}$

*b)* $[OH^-] = \dfrac{K_w}{[H_3O^+]} = \dfrac{10^{-14}}{4{,}3 \cdot 10^{-4}} = 2{,}32 \cdot 10^{-11}$ mol L$^{-1}$

*c)* Como se vio en la actividad 5.*b)*:

$$[H_3O^+] = [HClO_4]_{inicial} = 0{,}02 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{0{,}02} = 5 \cdot 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$$

*d)* $HAc + H_2O \rightleftarrows Ac^- + H_3O^+$

$$K_a = \frac{[Ac^-]\,[H_3O^+]}{[HAc]} = \frac{[H_3O^+]^2}{[HAc]};$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a\,[HAc]} =$$

$$= \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}15} = 1{,}643 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{1{,}64 \cdot 10^{-3}} = 6{,}1 \cdot 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$$

**8. Establece un criterio para determinar si una disolución es ácida, básica o neutra en términos de la $[OH^-]$.**

Ácida: $[OH^-] < 10^{-7}$

Neutra: $[OH^-] = 10^{-7}$

Básica: $[OH^-] > 10^{-7}$

**9. Explica por qué aunque la concentración de un ácido sea $10^{-12}$ M, o incluso menor, la concentración de iones oxonio en la disolución va a ser mayor de $10^{-7}$.**

Ion oxonio es lo mismo que ion hidronio, $H_3O^+$.

En una disolución acuosa de un ácido, los iones oxonio provienen de la ionización del ácido y del equilibrio de autoionización del agua, según los siguientes equilibrios:

$$HA + H_2O \rightleftarrows A^- + H_3O^+;\ H_2O + H_2O \rightleftarrows OH^- + H_3O^+$$

Habitualmente, la ionización del ácido produce mucho más $H_3O^+$ que la autoionización del agua, por lo que esta última no se tiene en cuenta. Pero cuando la concentración del ácido es extremadamente pequeña, la $[H_3O^+]$ proveniente del $H_2O$ puede ser mayor que la que proviene del propio ácido. Se cumple que la $[H_3O^+]$ es la suma de la que proviene del ácido más la que proviene del agua:

$$[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-] = [A^-] + 10^{-7}$$

En el caso de que la dilución fuese infinita: $[H_3O^+] = 10^{-7}$.

**10. Completa la siguiente tabla de datos obtenida en el laboratorio para varias disoluciones de un mismo compuesto a varias temperaturas:** PAU

| Disolución | Temperatura, °C | Concentración | | pH | $K_w$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $[H^+]$ | $[OH^-]$ | | |
| a | 10 | $10^{-6}$ | **$2{,}95 \cdot 10^{-9}$** | **6** | **$2{,}95 \cdot 10^{-5}$** |
| b | 60 | **$10^{-8}$** | **$9{,}5 \cdot 10^{-6}$** | 8 | **$9{,}5 \cdot 10^{-14}$** |
| c | 60 | **$9{,}5 \cdot 10^{-11}$** | $10^{-3}$ | 10,02 | **$9{,}5 \cdot 10^{-14}$** |
| d | 10 | $10^{-5}$ | $10^{-9{,}53}$ | **5** | **$2{,}9 \cdot 10^{-15}$** |

Las soluciones están en negrita en las casillas sombreadas. Conviene comenzar por la $K_w$ de la línea **d,** y ese valor utilizarlo para determinar $[OH^-]$ en la línea **a**. También se puede empezar por $[H_3O^+]$.

**11. Explica por qué la $K_b$ del agua que se da en la tabla es $1{,}8 \cdot 10^{-16}$ si el producto iónico del agua vale $10^{-14}$.**

En el equilibrio de autoionización del agua:

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows OH^- + H_3O^+$$

Se pueden establecer dos constantes diferentes $K_a$ y $K_w$, que están relacionadas entre sí:

$K_W = [OH^-]\,[H_3O^+]$ y

$$K_a = \frac{[OH^-][H_3O^+]}{[H_2O]} = \frac{K_w}{[H_2O]} = \frac{10^{-14}}{55{,}5} = 1{,}8 \cdot 10^{-16}$$

**12. Haciendo uso de los datos de la Tabla 6.5 calcula la concentración de las especies iónicas presentes en una disolución 0,2 M de amoniaco.** PAU

$$\underset{c-x}{NH_3} + H_2O \rightleftarrows \underset{x}{NH_4^+} + \underset{x}{OH^-}$$

$$K_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5} = \frac{[OH^-][NH_4^+]}{[NH_3]} = \frac{x^2}{c-x} \simeq \frac{x^2}{0{,}2};$$

$$x = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}2} = 1{,}89 \cdot 10^{-3}$$

$$[NH_4]^+ = [OH^-] = 1{,}89 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[NH_3] = c - x = 0{,}2 - 1{,}89 \cdot 10^{-3} = 0{,}198 \text{ mol L}^{-1}$$

**13. Utilizando los datos de la Tabla 6.5, indica en cuáles de los siguientes ácidos se puede realizar la aproximación $c - x \cong c$ y en cuáles no: *a)* ácido acético; *b)* ácido nitroso; *c)* ácido fluorhídrico; *d)* ácido cianhídrico.**

*a)* Sí se puede, ya que $K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5} < 10^{-4}$.

*b)* La $K_a$ del ácido nitroso es $5{,}1 \cdot 10^{-4} > 10^{-4}$, por tanto no puede hacerse.

*c)* La $K_a$ del HF es $6{,}7 \cdot 10^{-4} > 10^{-4}$, por tanto no puede hacerse.

*d)* La $K_a$ del HCN es $7{,}2 \cdot 10^{-10} < 10^{-4}$, por tanto sí puede hacerse.

**14. Indica cuál es el ácido o la base conjugada de los siguientes iones y si producirán hidrólisis en disolución acuosa; especifica si se comportarán como ácidos o como bases, y el tipo de pH de la disolución: *a)* $Cl^-$; *b)* $NO_3^-$; *c)* $HS^-$; *d)* $NH_4^+$.**

| Especie | Ácido o base conjug. | Hidrólisis | Comportamiento | pH |
|---|---|---|---|---|
| $Cl^-$ | HCl | No | Neutro | Neutro |
| $NO_3^-$ | $HNO_3^-$ | No | Neutro | Neutro |
| $HS^-$ | $H_2S$ | Sí | Básico | Básico |
| $NH_4^+$ | $NH_3$ | Sí | Ácido | Ácido |

**15. Indica el pH de las disoluciones acuosas de las siguientes sales. Justifica la respuesta. *a)* Nitrato amónico. *b)* Perclorato potásico. *c)* Bicarbonato sódico.**

*a)* pH ácido. El ion amonio trata de ceder un protón para dar amoniaco:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$$

*b)* pH neutro. Ni el anión perclorato, $ClO_4^-$, ni el catión potasio, $K^+$, experimentan hidrólisis.

*c)* pH básico. El anión bicarbonato trata de captar un protón del agua liberando $OH^-$.

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$$

**16. Considera disoluciones acuosas de idéntica concentración de los siguientes compuestos: $HNO_3$, $NH_4Cl$, NaCl y HF. *a)* Deduce si las disoluciones serán ácidas, básicas o neutras. *b)* Ordénalas por orden creciente de pH:**

PAU

**Datos: $K_a$ [HF] $= 1{,}4 \cdot 10^{-4}$; $K_b$ [$NH_3$] $= 1{,}8 \cdot 10^{-5}$**

*a)* $HNO_3$: ácido fuerte, pH ácido, muy bajo.
$NH_4Cl$: Sal. El ion amonio experimenta hidrólisis, trata de ceder un protón al agua, pH ácido.
NaCl: Sal, ni el $Cl^-$ ni el $Na^+$ experimentan hidrólisis, pH neutro.
HF: ácido débil, pH ácido, no demasiado bajo.

*b)* Orden de menor a mayor pH:

$$HNO_3 < HF < NH_4Cl < NaCl$$

**17. Se preparan disoluciones acuosas de igual concentración de HCl, NaCl, $NH_4Cl$ y NaOH.**

PAU

***a)* ¿Qué disolución tendrá mayor pH?**

***b)* ¿Qué disolución tendrá menor pH?**

***c)* ¿Qué disolución es neutra?**

***d)* ¿Qué disolución no cambiará su pH al diluirla?**

*a)* El NaOH al disolverse se disocia totalmente liberando $OH^-$, tendrá un pH > 7.

*b)* El ácido clorhídrico es un ácido fuerte que en disolución acuosa está totalmente ionizado, dando un pH muy bajo.

*c)* El NaCl da lugar a disoluciones neutras, pH = 7, pues ninguno de los iones a que da lugar en disolución acuosa experimenta hidrólisis.

*d)* De nuevo el NaCl, pues al diluir la disolución su pH sigue siendo 7.

**18. ¿Cuál será la molaridad (número de moles por litro) de un ácido sulfúrico concentrado, si en la etiqueta de la botella se indica densidad 1,79 g/cm³ y riqueza 96 %?**

Utilizando factores de conversión a partir de 1 L de $H_2SO_4$ concentrado impuro, y realizando las siguientes transformaciones, llegamos al n.º de moles:

$$\text{Volumen} \xrightarrow{\text{X densidad}} \text{masa impura} \xrightarrow{\text{X riqueza}} \text{masa pura} \xrightarrow{\text{: M molecular}} \text{n.º moles}$$

$$1\,000 \text{ mL} \cdot 1{,}79 \text{ g/mL} \cdot 96/100 \cdot \frac{1 \text{ mol}}{98 \text{ g}} = 17{,}53 \text{ moles}$$

Molaridad $H_2SO_4$ = n.º moles/n.º litros = 17,53 moles $L^{-1}$

**19. Establece las condiciones del punto de equivalencia para las siguientes neutralizaciones, en términos de moles.**

***a)* Ácido clorhídrico + hidróxido sódico.**

***b)* Ácido sulfúrico + amoniaco.**

***c)* Ácido nítrico + hidróxido bárico.**

***d)* Ácido ortofosfórico + hidróxido cálcico.**

*a)* N.º moles HCl = N.º moles NaOH

*b)* 2 · n.º moles $H_2SO_4$ = N.º moles $NH_3$

*c)* N.º moles $HNO_3$ = N.º moles $Ba(OH)_2 \cdot 2$

*d)* N.º moles $H_3PO_4 \cdot 2$ = N.º moles $Ca(OH)_2 \cdot 3$

**20. Se disuelven 20 g de ácido sulfúrico puro en agua hasta obtener 500 mL de disolución.**

***a)* Determina la molaridad de dicha solución.**

***b)* ¿Qué volumen de NaOH 0,2 molar se necesita para neutralizar hasta el punto de equivalencia 25 mL de la disolución anterior?**

*a)* Molaridad $H_2SO_4$ = n.º moles/n.º litros =

$$= \frac{20 \text{ g}/98 \text{ g mol}^{-1}}{0{,}5 \text{ L}} = 0{,}4 \text{ moles L}^{-1}$$

*b)* $H_2SO_4 + 2\ NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2\ H_2O$

$$\text{n.º moles } H_2SO_4 \cdot 2 = \text{n.º moles NaOH}$$

$$V_{H_2SO_4}\, M_{H_2SO_4} \cdot 2 = V_{NaOH}\, M_{NaOH}$$

$$V_{NaOH} = \frac{V_{H_2SO_4}\ M_{H_2SO_4} \cdot 2}{M_{NaOH}} = \frac{25 \text{ mL} \cdot 0{,}4 \text{ moles L}^{-1} \cdot 2}{0{,}2 \text{ moles L}^{-1}} =$$

$$= 100 \text{ mL}$$

**21. Justifica el rango de pH (ácido, neutro o básico) del punto de equivalencia, cuando se valora:**

***a)* Una disolución de hidróxido sódico con ácido clorhídrico.**

***b)* Una disolución de hidróxido potásico con ácido acético [ácido etanoico].**

***c)* Una disolución de amoniaco con ácido clorhídrico.**

***d)* Una disolución de ácido clorhídrico con amoniaco.**

*a)* Neutro. Ninguno de los iones presentes en la disolución final experimenta hidrólisis.

*b)* Básico. El ion acetato presente en la disolución final experimenta hidrólisis liberando $OH^-$:

$$Ac^- + H_2O \rightleftarrows HAc + OH^-$$

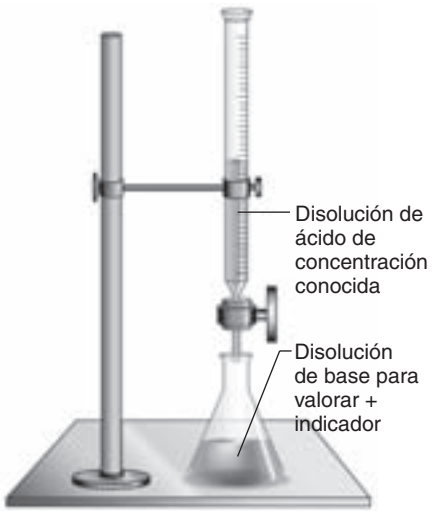
*c)* Ácido. El ion amonio, $NH_4^+$, presente en la disolución final, tiene tendencia a ceder un protón al agua; como consecuencia, el pH será ácido:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$$

*d)* Igual que el caso *c)*, pues en el punto de equivalencia están las mismas especies químicas.

**22. Dibuja el dispositivo experimental necesario para valorar la acidez de un vinagre (ácido acético) utilizando una disolución de hidróxido sódico 0,1 M. Razona el pH del punto de equivalencia y el indicador que utilizarías, fenolftaleína (intervalo de viraje 8,0-9,8) o naranja de metilo (intervalo de viraje 3,1-4,4).**

PAU




$$HAc + NaOH \rightarrow Ac^- + Na^+ + H_2O$$

En la neutralización se forma acetato sódico que permanece ionizado. El anión acetato en disolución experimenta hidrólisis, trata de captar un protón del agua liberando $OH^-$.

$$Ac^- + H_2O \rightleftarrows HAc + OH^-$$

como consecuencia, el pH del punto de equivalencia está por encima de 7. Por tanto, será mejor utilizar fenolftaleína, pues su viraje de color se produce a un pH más próximo al del punto de equivalencia.

## Cuestiones y problemas

**1. ¿Cuál es la diferencia entre un ácido fuerte y un ácido débil?**

Un ácido fuerte en disolución acuosa está totalmente disociado en sus iones. Un ácido débil no está totalmente disociado, y en la disolución acuosa coexisten moléculas de ácido sin disociar con los iones producidos en la disociación.

**2. Indica si es verdadera o falsa la siguiente proposición: «El ácido clorhídrico extremadamente diluido es un ácido débil». Justifica tu respuesta.**

Aunque esté muy diluido, el ácido clorhídrico es un ácido fuerte y estará totalmente ionizado. Otra cosa es que la disolución tenga una concentración baja de iones hidronio debido a la concentración tan baja del ácido.

**3. Indica todas las especies químicas presentes en una disolución acuosa de ácido clorhídrico.**

$H_2O$, $Cl^-$, $H_3O^+$, y también hay iones $OH^-$ provenientes de la autoionización del agua. Si la disolución es diluida, no quedará HCl sin disociar.

**4. ¿Por qué en las tablas de $K_a$ no aparecen nunca las constantes de disociación del ácido nítrico y del ácido clorhídrico?**

Porque se trata de ácidos fuertes, que en disolución acuosa están totalmente disociados.

**5. ¿Cómo se explica que la constante del equilibrio de disociación del agua sea $K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-16}$ y el producto iónico del agua valga $K_w = 10^{-14}$?**

Es la misma pregunta que la de la actividad 9. Se ha repetido porque es muy importante que los alumnos vean claramente la diferencia entre las dos constantes.

**6. Indica las especies químicas presentes en una disolución acuosa de ácido fluorhídrico. $K_{a\,HF} = 7{,}1 \cdot 10^{-4}$.**

$H_2O$, HF, $H_3O^+$, $F^-$. También hay $OH^-$ provenientes de la autoionización del agua. En este caso, en la disolución sí hay HF sin disociar, pues se trata de un ácido débil (véase la cuestión 3).

**7. Haciendo uso de los valores de $K_a$ de la tabla de la Actividad 10 (en el apartado 6.8 de la Unidad), indica cuáles de los siguientes aniones se comportan como bases de Brönsted: $Cl^-$, $CH_3COO^-$, $NO_3^-$, $CN^-$. Justifica la respuesta.**

*a)* $Cl^-$

$$HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$$

El HCl es un ácido fuerte. La ecuación está totalmente desplazada a la derecha, el cloruro no tiene ninguna tendencia a captar un protón, no se comporta como base de Brönsted.

*b)* $CH_3COO^-$

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows CH_3COO^- + H_3O^+$$

El ácido acético ($CH_3COOH$) es un ácido débil. Cuando en una disolución acuosa hay anión acetato ($CH_3COO^-$), este trata

de capturar los $H_3O^+$ provenientes de la autoionización del agua para regenerar el equilibrio de más arriba. El $CH_3COO^-$ se comporta como una base de Brönsted.

*c)* $NO_3^-$

$$HNO_3 + H_2O \rightarrow NO_3^- + H_3O^+$$

El $HNO_3$ es un ácido fuerte. La ecuación está totalmente desplazada a la derecha, el nitrato no tiene ninguna tendencia a captar un protón, no se comporta como base de Brönsted.

*d)* $CN^-$

$$HCN + H_2O \rightleftarrows CN^- + H_3O^+$$

El ácido cianhídrico (HCN) es un ácido débil. Cuando en una disolución acuosa hay anión cianuro ($CN^-$), este trata de capturar los $H_3O^+$, provenientes de la autoionización del agua, para regenerar el equilibrio de más arriba. El $CN^-$ se comporta como una base de Brönsted.

**8. Explica por qué al mezclar 10 mL de ácido acético 0,2 M con 20 mL de hidróxido de sodio 0,1 M la disolución resultante no es neutra. Indica si su pH será mayor o menor de 7.** PAU

$$HAc + NaOH \rightarrow NaAc + H_2O$$

La reacción transcurre mol a mol. N.º mol HAc = n.º mol NaOH

N.º moles HAc = V · M = $1 \cdot 10^{-3}$ L · 0,2 mol $L^{-1}$ = $2 \cdot 10^{-2}$ moles

N.º moles NaOH = V · M = $2 \cdot 10^{-3}$ L · 0,1 mol $L^{-1}$ = $2 \cdot 10^{-2}$ moles

por tanto, la neutralización es total. Al final en la disolución tenemos acetato sódico que está totalmente ionizado; NaAc $\rightarrow$ $\rightarrow Na^+ + Ac^-$ . El anión acetato proviene del ácido acético que es un ácido débil, por tanto experimenta hidrólisis, trata de captar un protón del agua según el equilibrio:

$$Ac^- + H_2O \rightleftarrows HAc + OH^-$$

en el que se liberan $OH^-$. Como consecuencia, el pH será básico.

**9. Calcula el pH de una disolución en la que la concentración de iones hidronio vale:**

***a)* $4,2 \cdot 10^{-5}$ mol $L^{-1}$**

***b)* 0,012 mol $L^{-1}$**

***c)* $3,4 \cdot 10^{-9}$ mol $L^{-1}$**

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

*a)* pH = $-\log 4,2 \cdot 10^{-5} = 4,38$

*b)* pH = $-\log 0,012 = 1,92$

*c)* pH = $-\log 3,4 \cdot 10^{-9} = 8,47$

**10. La cerveza tiene un pH de 4,7. ¿Cuál será su concentración de iones hidronio e iones hidróxido?**

$[H_3O^+]$ = anti log (−pH) = anti log (−4,7) = $2 \cdot 10^{-5}$

$[OH^-] = K_w/[H_3O^+] = 10^{-14}/2 \cdot 10^{-5} = 5 \cdot 10^{-10}$

**11. Calcula el pH de una disolución cuya concentración de iones hidróxido vale $3,0 \cdot 10^{-10}$.**

pH = $-\log [H_3O^+] = -\log K_w/[OH^-] = -\log 10^{-14}/3 \cdot 10^{-10} =$
$= 4,48$

**12. Calcula la concentración de una disolución de ácido clorhídrico cuyo pH es 1,13.**

$[H_3O^+]$ = anti log (−pH) = anti log (−1,13) = 0,074 mol $L^{-1}$

$[HCl] = [H_3O^+]$ = 0,074 mol $L^{-1}$

**13. Calcula los gramos de hidróxido potásico necesarios para preparar 250 mL de una disolución acuosa cuyo pH sea 10. Datos: masas atómicas O = 16, H = 1, K = 39.**

El KOH está totalmente ionizado; $KOH \rightarrow K^+ + OH^-$

$[KOH]_{in} = [OH^-] = 10^{-14}/[H_3O^+] = 10^{-14}$/antilog (−pH) =
$= 10^{-14}$/antilog (−10) = $10^{-4}$

N.º moles KOH = V · M = 0,250 L · $10^{-4}$ mol $L^{-1}$ =
= $2,5 \cdot 10^{-5}$ moles

N.º g KOH = n.º moles KOH · Mm KOH =
= $2,5 \cdot 10^{-5}$ moles · 56 g · $mol^{-1}$ = $1,4 \cdot 10^{-3}$ g

**14. Calcula el pH de las siguientes disoluciones:**

***a)* HCl 0,1 M.**

***b)* Ácido acético 0,1 M.**

**Dato: $K_a$ $CH_3COOH = 1,8 \cdot 10^{-5}$**

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 0,1 = 1$$

*a)* pH = 1,0;

*b)* $K_a = \dfrac{x^2}{c - x} \simeq \dfrac{x^2}{c}$

$[H_3O^+] = \sqrt{K_a [H\Delta_c]_0} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} =$
$= 1,34 \cdot 10^{-3}$ mol $L^{-1}$

pH = $\log x = +2,9$

**15. Calcula el pH de una disolución 0,20 M de ácido hipocloroso si su $K_a$ vale $3,2 \cdot 10^{-8}$.**

$$HClO + H_2O \rightleftarrows ClO^- + H_3O^+$$

En el equilibrio $c - x$ $x$ $x$

$K_a = \dfrac{[ClO^-]\,[H_3O^+]}{[HClO]} = \dfrac{x^2}{c - x} \cong \dfrac{x^2}{c}$;

$[H_3O^+] = x = \sqrt{K_a \cdot c} = \sqrt{3,2 \cdot 10^{-8} \cdot 0,2} = 8 \cdot 10^{-5}$

pH = $-\log [H_3O^+] = -\log 8 \cdot 10^{-5} = 4,09$

## Para profundizar

**16. Calcula las concentraciones de todas las especies existentes en una disolución 0,10 M de un ácido HA cuya $K_a = 3,5 \cdot 10^{-5}$. Calcula también el grado de disociación y el pH de la disolución.** PAU

$$HA + H_2O \rightleftarrows A^- + H_3O^+$$

En el equilibrio: $c - x$ $x$ $x$

$K_a = \dfrac{[A^-]\,[H_3O^+]}{[HA]} = \dfrac{x^2}{c - x} \cong \dfrac{x^2}{c}$;

$x = \sqrt{K_a\ c} = \sqrt{3,5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,87 \cdot 10^{-3}$

$[H_3O^+] = [A^-] = 1{,}87 \cdot 10^{-3}$ mol $L^{-1}$

$[HA] = c - x = 0{,}1 - 1{,}87 \cdot 10^{-3} = 0{,}098$ mol $L^{-1}$

$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 1{,}87 \cdot 10^{-3} = 2{,}73$

$[H_2O]$ = la del agua pura = 55,55 mol $L^{-1}$

Cálculo del grado de disociación:

$$K_a = \frac{[A^-]\,[H_3O^+]}{[HA]} = \frac{c^2\alpha^2}{c(1-\alpha)} \cong c\alpha^2;$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{\frac{3{,}5 \cdot 10^{-5}}{0{,}1}} = 1{,}87 \cdot 10^{-2} = 1{,}87\%$$

**17. Indica cuáles son las bases conjugadas de los siguientes ácidos. Escribe los equilibrios de disociación en agua de dichas bases y calcula el valor de sus $K_b$.**

***a)* HCN; $K_a = 4{,}93 \cdot 10^{-10}$**

***b)* $HClO_2$; $K_a = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$**

***c)* $HNO_2$; $K_a = 5{,}10 \cdot 10^{-4}$**

*a)* $CN^-$

$CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^-$; $K_b = K_w/K_a = 10^{-14}/4{,}93 \cdot 10^{-10} = 2{,}03 \cdot 10^{-5}$

*b)* $ClO_2^-$

$ClO_2^- + H_2O \rightleftarrows HClO_2 + OH^-$; $K_b = K_w/K_a = 10^{-14}/1{,}1 \cdot 10^{-2} = 9{,}1 \cdot 10^{-13}$

*c)* $NO_2^-$

$NO_2^- + H_2O \rightleftarrows HNO_2 + OH^-$; $K_b = K_w/K_a = 10^{-14}/5{,}1 \cdot 10^{-4} = 1{,}96 \cdot 10^{-11}$

**18. Sabiendo que el bromuro amónico es un electrolito fuerte, calcula el pH de una disolución acuosa 0,15 M de este compuesto. Dato: $K_a$ $NH_4^+ = 5{,}6 \cdot 10^{-10}$.**

$$BrNH_4 \rightarrow Br^- + NH_4^+$$

El ion amonio experimenta hidrólisis, cediendo un protón y comportándose como un ácido:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$$

$$K_a = \frac{[NH_3]\,[H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{x^2}{c-x} \cong \frac{x^2}{c};$$

$$x = \sqrt{K_a\ c} = \sqrt{5{,}6 \cdot 10^{-10} \cdot 0{,}15} = 1{,}87 \cdot 10^{-3}$$

pH = 5,03

**19. Calcula el volumen de ácido perclórico 0,15 M necesario para neutralizar cada una de las siguientes bases:**

***a)* 125 mL de disolución de hidróxido bárico 0,2 M.**

***b)* 0,3 g de hidrógeno carbonato sódico.**

**Datos: masas atómicas C = 12; Na = 23; H = 1; O = 16.**

*a)* $2\ HClO_4 + Ba(OH)_2 \rightarrow Ba(ClO_4)_2 + 2\ H_2O$

En el punto de equivalencia, se cumple que:

$$\text{n.º moles } HClO_4 = 2 \cdot \text{n.º moles } Ba(OH)_2$$

$$V_{HClO_4} \cdot M_{HClO_4} = 2 \cdot V_{Ba(OH)_2} \cdot M_{Ba(OH)_2}$$

$$V_{HClO_4} = \frac{2 \cdot V_{Ba(OH)_2} \cdot M_{BA(OH)_2}}{M_{HClO_4}} = \frac{2 \cdot 0{,}125\ L \cdot 0{,}2\ mol\ L^{-1}}{0{,}15\ mol\ L^{-1}} = 0{,}33\ L$$

*b)* El bicarbonato sódico ($NaHCO_3$) está disociado en $Na^+$ y anión bicarbonato ($HCO_3^-$). Este último anión se comporta como una base y capta un protón del ácido para dar ácido carbónico, que se descompone en dióxido de carbono y agua. El proceso global se puede representar por la ecuación:

$$HClO_4 + NaHCO_3 \rightarrow NaClO_4 + H_2O + CO_2$$

Cada anión capta un único protón. En el punto de equivalencia se cumple que:

n.º moles $HClO_4$ = n.º moles $NaHCO_3$

$V_{HClO_4} \cdot M_{HClO_4}$ = n.º g $_{NaHCO_3}$/Mm $_{NaHCO_3}$;

$V_{HClO_4}$ = n.º g $_{NaHCO_3}$/Mm $_{NaHCO_3} \cdot M_{HClO_4}$ = 0,3 g/84 g $mol^{-1} \cdot 0{,}15$ mol $L^{-1} = 0{,}024$ L

**20. Se añaden 1,08 g de $HClO_2$ a 427 mL de una disolución de $NaClO_2$ 0,015 M. Admitiendo que el volumen de la disolución no varía, calcula las concentraciones finales de todas las especies presentes, sabiendo que la constante de ionizacón del $HClO_2$ vale $K_a = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$.**

PAU

**Datos masas atómicas: H = 1,0; Cl = 35,5; O = 16 g; Na = 23.**

$$1{,}08\ g_{HClO_2} = 1{,}08/68{,}5 = 0{,}016\ moles_{HClO_2}$$

$$[HClO_2] = c = 0{,}016 \text{ moles } /0{,}427\ L = 0{,}037 \text{ mol } L^{-1}$$

El $NaClO_2$ es un electrolito fuerte y está totalmente disociado en sus iones: $Na^+$ y $ClO_2^-$ . Cuando añadimos $HClO_2$, este se comporta como un ácido débil y se disocia parcialmente, según la ecuación:

$$HClO_2 + H_2O \rightleftarrows ClO_2^- + H_3O^+$$

En el equilibrio hay $ClO_2^-$, $H_3O^+$ y $HClO_2$ sin disociar. Respecto al $ClO_2^-$ , una parte ($x$) proviene de la disociación del ácido, y otra, que estaba ya en la disolución antes de añadir el ácido, proviene del $NaClO_2$ ($c_1 = 0{,}015$ M). Todo el $H_3O^+$ proviene de la disociación del ácido ($x$). Con lo que podemos escribir:

$[ClO_2^-] = c_1 + x = 0{,}015 + x$

$[H_3O^+] = x$

$[HClO_2] = c - x = 0{,}037 - x$

Y la $K_a$ del ácido se puede escribir como:

$$K_a = 1{,}1 \cdot 10^{-2} = \frac{[ClO_2^-][H_3O^+]}{[HClO_2]} = \frac{(c_1 + x)x}{c - x} = \frac{(0{,}016 + x)x}{0{,}037 - x}$$

Que operando se convierte en:

$$x^2 + 0{,}027\,x - 4{,}07 \cdot 10^{-4} = 0$$

y resolviendo la ecuación de segundo grado se obtiene que:

$$x = [H_3O^+] = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$$

Se ha despreciado la solución negativa por no tener sentido físico.

$[H_3O^+] = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$ mol L$^{-1}$

$[ClO_2^-] = c_1 + x = 0{,}015 + x = 0{,}015 + 1{,}1 \cdot 10^{-2} = 0{,}026$ mol L$^{-1}$

$[HClO_2] = c - x = 0{,}037 - x = 0{,}037 - 1{,}1 \cdot 10^{-2} = 0{,}026$ mol L$^{-1}$

$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 1{,}1 \cdot 10^{-2} = 2{,}45$

**21. Se diluyeron en agua 110 mL de ácido sulfúrico comercial hasta completar 2 000 mL de disolución. Para neutralizar hasta el punto de equivalencia 5,0 mL de este ácido diluido se necesitaron 18,0 mL de disolución de hidróxido sódico 0,50 M. ¿Cuál es la concentración en g/L del ácido comercial?**

PAU

**Datos: masas atómicas S = 32; O = 16; H = 1.**

$$H_2SO_4 + 2\ NaOH \rightarrow Na_2(SO_4) + 2\ H_2O$$

Cuando se alcanza el punto de equivalencia, se cumple que:

$$2 \cdot \text{n.º moles } H_2SO_{4\,(dil)} = \text{n.º moles NaOH}$$

$$2\ V_{H_2SO_4} \cdot M_{H_2SO_4\,(dil)} = V_{NaOH}\ M_{NaOH}$$

$$M_{H_2SO_4(dil)} = \frac{V_{NaOH}\ M_{NaOH}}{2\ V_{H_2SO_4}} = \frac{0{,}018\ \text{L} \cdot 0{,}50\ \text{mol L}^{-1}}{2 \cdot 0{,}005\ \text{L}} = 0{,}9\ \text{mol L}^{-1}$$

En 2 000 mL = 2 L de disolución de $H_2SO_4$ 0,9 M habrá 2 · 0,9 moles de este ácido, que en gramos son:

n.º g $H_2SO_{4\,(cc)}$ = n.º moles $H_2SO_4$ · Mm $H_2SO_4$ = 2 · 0,9 moles · 98 g mol$^{-1}$ = 176,4 g

Concentración del ácido comercial (g/L) = 176,4 g/0,11 L = 1 603 g/L

**22. Se añaden 7 g de amoniaco en la cantidad de agua necesaria para obtener 500 mL de disolución. Calcula:**

***a)* El pH de la disolución resultante.**

***b)* ¿Qué volumen de ácido clorhídrico 0,1 M se necesitará para neutralizar completamente 250 mL de la disolución anterior?**

**Datos: masas atómicas N = 14; H = 1.**

*a)* $[NH_3] = \dfrac{7\ \text{g}/17\ \text{g mol}^{-1}}{0{,}5\ \text{L}} = 0{,}82\ \text{mol L}^{-1}$

$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$

$c - x \approx c \qquad x \qquad x$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{x^2}{c};\quad 1{,}8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{c} = \frac{x^2}{0{,}82}$$

$$[OH^-] = x = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}82} = 3{,}8 \cdot 10^{-3}$$

$pOH = -\log [OH^-] = -\log 3{,}8 \cdot 10^{-3} = 2{,}4$; $pH = 14 - pOH = 14 - 2{,}4 = 11{,}6$

*b)* La reacción transcurre mol a mol, como se representa en la ecuación:

$$NH_3 + HCl \xrightarrow{ac.} NH_4Cl$$

N.º moles HCl = n.º moles $NH_3 = V_{NH_3} \cdot M_{NH_3}$ = 0,25 L · 0,082 mol L$^{-1}$ = 0,205 moles

$$\text{N.º } L_{HCL} = \frac{\text{n.º mol}_{HCl}}{M_{HCl}} = \frac{0{,}205\ \text{mol}}{0{,}1\ \text{mol L}^{-1}} = 2{,}05\ \text{L}$$

**23. *a)* Halla el pH de la disolución resultante de disolver 4 g de hidróxido sódico en el agua necesaria para obtener 250 mL de disolución.**

***b)* Calcula el volumen en mL de ácido sulfúrico 0,05 M necesario para neutralizar completamente 50 mL de esta disolución.**

*a)* N.º moles NaOH $= \dfrac{\text{n.º g}_{NaOH}}{Mn_{NaOH}} = \dfrac{4}{40} = 0{,}1$ mol

$$[NaOH] = \frac{\text{n.º moles}_{NaOH}}{\text{n.º L}_{NaOH}} = \frac{0{,}1}{0{,}25} = 0{,}4\ \text{mol L}^{-1}$$

En disolución, el NaOH está totalmente disociado en sus iones:

$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

$[OH^-] = [NaOH]_{\text{antes de disociarse}} = 0{,}4$ mol L$^{-1}$

$pH = 14 - pOH = 14 - (-\log [OH^-]) = 14 - (-\log 0{,}4) = 13{,}6$

*b)* La neutralización se puede representar por la ecuación:

$$2\ NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2\ H_2O$$

y se cumple que n.º moles NaOH = n.º moles $H_2SO_4$ · 2:

$$V_{NaOH}\ M_{NaOH} = 2\ (V_{H_2SO_4}\ M_{H_2SO_4})$$

$$V_{H_2SO_4} = \frac{V_{NaOH}\ M_{NaOH}}{2 \cdot M_{H_2SO_4}} = \frac{50\ \text{mL} \cdot 0{,}4\ \text{mol L}^{-1}}{2 \cdot 0{,}05\ \text{mol L}^{-1}} = 200\ \text{mL}$$

**24. Indica el pH aproximado de una disolución, sabiendo que con los siguientes indicadores produce los siguientes colores: amarillo con naranja de metilo, incoloro con fenolftaleína, azul con azul de bromotimol. (Utiliza la información de la Tabla 6.10.)**

La fenolftaleína nos dice que el pH es inferior a 9,5 . El bromotimol nos dice que es superior a 7,6. El pH está comprendido entre 7,6 y 9,5

**25. Se dispone de una disolución de ácido acético (etanoico) 0,055 M. Calcula:**

PAU

***a)* Su grado de disociación y su pH.**

***b)* La molaridad que debería tener una disolución de ácido clorhídrico para que su pH fuera igual al de la disolución de ácido acético.**

*a)* $HAc + H_2O \rightleftarrows Ac^- + H_3O^+$

$c\,(1 - \alpha) \qquad c\alpha \qquad c\alpha$

$$K_{HAc} = \frac{[Ac^-]\,[H_3O^+]}{[HAc]} = \frac{c^2\alpha^2}{c(1-\alpha)} \cong c\alpha^2$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{HAc}}{c}} = \sqrt{\frac{1{,}8 \cdot 10^{-5}}{0{,}055}} = 0{,}018$$

$pH = -\log [H_3O^+] = -\log c\alpha = -\log 0{,}055 \cdot 0{,}018 = 3{,}0$

*b)* Si pH = 3 ⇒ $[H_3O^+] = 10^{-3}$

Como el HCl es un ácido fuerte está totalmente disociado y entonces se cumple:

$$[HCl]_{inicial} = [H_3O^+]_{equilibrio} = 10^{-3}$$

**26. El ácido benzoico ($C_6H_5$—COOH) es un buen conservante de los alimentos, ya que inhibe el desarrollo microbiano, siempre y cuando el medio creado posea un pH menor de 5. Deduce, mediante cálculos numéricos, si una disolución acuosa de ácido benzoico de concentración 6,1 g/L es adecuada como líquido conservante.**

PAU

**Datos: $K_{a\ benzoico} = 6{,}5 \cdot 10^{-5}$; masas atómicas: C = 12; H = 1; O = 16.**

$$Mm_{C_6H_5-COOH} = 84 + 32 + 6 = 122$$

$6{,}1\ g\ L^{-1} = 6{,}1\ g\ L^{-1}/122\ g\ mol^{-1} = 0{,}05\ mol\ L^{-1} =$
$= [C_6H_5—COOH]$

Para abreviar en lo que sigue, el ácido benzoico lo representamos por HA (un anión, $A^-$, y un protón, $H^+$). El ácido se disocia según el equilibrio:

$$HA + H_2O \rightleftarrows A^- + H_3O^+$$

[en equilibrio] $c - x$ $x$ $x$

$$K_{HA} = \frac{[A^-]\,[H_3O^+]}{[HA]} = \frac{x^2}{c - x} \cong \frac{x^2}{c}$$

$$[H_3O^+] = x = \sqrt{K_{HA}\ c} = \sqrt{6{,}5 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}05} = 1{,}8 \cdot 10^{-3}$$

$$pH = -\log\,[H_3O^+] = -\log 1{,}8 \cdot 10^{-3} = 2{,}74$$

Como el pH es menor de 5, sí puede utilizarse como conservante.

**27. A 50 mL de una disolución 0,1 M de un ácido monoprótido débil, cuya $K_a$ vale $3{,}5 \cdot 10^{-2}$, se le añaden 450 mL de agua. Determina:**

PAU

***a)* La variación del grado de disociación del ácido.**

***b)* La variación del pH de la disolución.**

$$HA + H_2O \rightleftarrows A^- + H_3O^+$$

[en equilibrio] $c\,(1 - \alpha)$ $c\alpha$ $c\alpha$

$$K_{HA} = \frac{[A^-]\,[H_3O^+]}{[HA]} = \frac{c^2\alpha^2}{c(1 - \alpha)} = \frac{c\,\alpha^2}{1 - \alpha}$$

No se puede hacer ninguna simplificación, la $K_a$ es demasiado alta. Después de operar, se obtiene la ecuación de segundo grado:

$$c\,\alpha^2 + K_a\,\alpha - K_a = 0$$

$$\alpha = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4\ c\ K_a}}{2\ c}$$

Disolución inicial: $c = 0{,}1$ M; $K_a = 3{,}5 \cdot 10^{-2}$

$$\alpha = \frac{-3{,}5 \cdot 10^{-2} \pm \sqrt{(3{,}5 \cdot 10^{-2})^2 + 4 \cdot 0{,}1 \cdot 3{,}5 \cdot 10^{-2}}}{2 \cdot 0{,}1} =$$
$$= 0{,}44$$

$$pH = -\log\,[H_3O^+] = -\log c\alpha = -\log\,(0{,}1 \cdot 0{,}44) = 1{,}35$$

Disolución diluida: $c = 0{,}01$ M (el volumen se ha hecho 10 veces mayor); $K_a = 3{,}5 \cdot 10^{-2}$

$$\alpha = \frac{-3{,}5 \cdot 10^{-2} \pm \sqrt{(3{,}5 \cdot 10^{-2})^2 + 4 \cdot 0{,}01 \cdot 3{,}5 \cdot 10^{-2}}}{2 \cdot 0{,}01} =$$
$$= 0{,}81$$

$$pH = -\log\,[H_3O^+] = -\log c\alpha = -\log\,(0{,}01 \cdot 0{,}81) = 2{,}09$$

**28. Se dispone de 250 mL de una disolución que contiene 5 g de ácido bromoacético (bromoetanoico) cuya $K_a = 1{,}25 \cdot 10^{-3}$. Escribe los equilibrios correspondientes y calcula:**

PAU

***a)* El grado de disociación.**

***b)* Los gramos de hidróxido potásico necesarios para neutralizar completamente el ácido. Se supone que la adición de KOH no produce aumento de volumen.**

**Datos: masas atómicas C = 12; O = 16; H = 1; Br = 79,9; K = 39,1.**

El ácido bromoacético tiene de fórmula $BrCH_2$—COOH, pero por simplicidad lo denominaremos HAcBr.

n.º moles HAcBr = n.º $g_{HAcBr}/Mm_{HAcBr} = 5/138{,}9 = 0{,}036$ mol

[HAcBr] = n.º $moles_{HAcBr}$/n.º $L_{HAcBr} = 0{,}036/0{,}25 = 0{,}14\ mol\ L^{-1}$

*a)*

$$HAcBr + H_2O \rightleftarrows AcBr^- + H_3O^+$$

[en equilibrio] $c\,(1 - \alpha)$ $c\alpha$ $c\alpha$

$$K_a\,[HAcBr] = \frac{[AcBr^-]\,[H_3O^+]}{[HAcBr]} = \frac{c\ \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Si hacemos la aproximación de que $1 - \alpha = 1$ (el valor de $K_a$ se encuentra en el límite para hacer esta aproximación), la expresión anterior queda reducida a:

$K_a[HAcBr] = c\ \alpha^2$, con lo que:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{\frac{1{,}25 \cdot 10^{-3}}{0{,}14}} = 0{,}094$$

*b)* La neutralización transcurre mol a mol:

n.º moles KOH = n.º moles HAcBr = 0,036 moles

n.º g KOH = n.º $moles_{KOH}\ Mm_{KOH} = 0{,}036 \cdot 56{,}1 = 2{,}0$ g

## La contaminación atmosférica y la lluvia ácida
## Cuestiones

**1. La lluvia ácida la produce:**

***a)* El dióxido de carbono disuelto en agua.**

***b)* El dióxido de azufre y los óxidos de nitrógeno disueltos en agua.**

***c)* El nitrógeno atmosférico cuando reacciona debido a la radiación ultravioleta.**

***d)* Solamente la contaminación industrial.**

La respuesta correcta es la *b)*

**2. Busca en Internet e indica si es verdadera o falsa la siguiente afirmación: *«La lluvia ácida es un problema local que solo se produce en las proximidades de las grandes concentraciones industriales»*.**

Falso. La lluvia ácida ha llegado a ser un problema internacional, pues muchas veces sus efectos se ponen de manifiesto a grandes distancias del foco emisor de la contaminación, incluso en otros países.

En los años setenta del pasado siglo, en Inglaterra se decidió luchar contra la gran contaminación de las zonas industriales construyendo altísimas chimeneas que permitiesen diluir en la atmósfera los gases emitidos y disminuyese así su efecto contaminante sobre las ciudades de su entorno, lo que permitió hacerlas más habitables. A los pocos años, y de forma independiente, se descubrió un gran deterioro en los bosques y ecosistemas de Noruega producido por lluvia ácida. Cuando se investigaron las causas, se comprobó que los óxidos de nitrógeno y azufre emitidos por las altas chimeneas inglesas eran transportados por los vientos dominantes del sur-oeste hasta los bosques de Noruega, donde volvían al suelo en forma de lluvia ácida.

**3. ¿Qué es el estrés de las plantas, producido por la lluvia ácida?**

Los protones $H^+$ procedentes de la lluvia ácida arrastran iones del suelo, como hierro, calcio, aluminio, plomo o zinc. Como consecuencia, se produce un empobrecimiento de los nutrientes esenciales de las plantas que las hace más vulnerables a las plagas.

## Actividades

**1. Indica cuál o cuáles de las semirreacciones siguientes corresponden a una oxidación y cuál o cuáles a una reducción. Indica la variación del número de oxidación del cloro, el hierro y el azufre.** PAU

***a)*** $ClO_2^- \rightarrow Cl^-$

***b)*** $S \rightarrow SO_4^{2-}$

***c)*** $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$

*a)* Reducción. El cloro pasa de número de oxidación +3 a −1.

*b)* Oxidación. El S pasa de número de oxidación 0 a +6.

*c)* Oxidación. El Fe pasa de +2 a +3.

**2. Escribe el número de oxidación del cromo y del manganeso en los siguientes compuestos:**

***a)*** $Cr_2O_3$ ***d)*** $KMnO_4$

***b)*** $Na_2CrO_4$ ***e)*** $MnO_2$

***c)*** $CaCr_2O_7$

*a)* Cr, n.º ox. = +3.

*b)* Cr, n.º ox. = +6.

*c)* Cr, n.º ox. = +6.

*d)* Mn, n.º ox. = +7.

*e)* Mn, n.º ox. = +4.

**3. Dadas las siguientes reacciones sin ajustar, indica cuáles son de oxidación-reducción, especificando qué especies se oxidan y qué especies se reducen:** PAU

***a)*** $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$

***b)*** $HNO_3 + Ag \rightarrow AgNO_3 + NO_2 + H_2O$

***c)*** $Cl_2 + CaSO_3 + H_2O \rightarrow HCl + CaSO_4$

*a)* No hay variación del número de oxidación en ningún átomo, no es redox.

*b)* Es de oxidación-reducción. El N pasa de +5 a +4, se reduce. La plata pasa de 0 a +1, se oxida.

*c)* Es de oxidación-reducción. El Cl pasa de 0 a −1, se reduce. El S pasa de +4 a +6, se oxida.

**4. Escribe la semirreacción de reducción ajustada del ion permanganato.**

***a)*** **Cuando se reduce a $MnO_2$ en medio básico.**

***b)*** **Cuando se reduce a $Mn^{2+}$ en medio ácido.**

*a)* $MnO_4^- + 2\ H_2O + 3\ e^- \rightarrow MnO_2 + 4\ OH^-$

*b)* $MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$

**5. Ajusta las siguientes reacciones de oxidación-reducción por el método del ion-electrón:**

***a)*** $KMnO_4 + Fe + HCl \rightarrow FeCl_2 + MnCl_2 + KCl + H_2O$

***b)*** $P + HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + NO$

***c)*** $KMnO_4 + NaNO_2 + H_2O \rightarrow MnO_2 + NaNO_3 + KOH$

***d)*** $K_2Cr_2O_7 + KI + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + I_2$

***e)*** $H_2O_2 + CrCl_3 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + KCl + H_2O$

***f)*** $KMnO_4 + FeCl_2 + HCl \rightarrow MnCl_2 + FeCl_3 + KCl + H_2O$

***g)*** $K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow CrCl_3 + Cl_2 + KCl + H_2O$

*a)* Oxidación $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\ e^-$

Reducción $MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$

Reacción iónica ajustada $2\ MnO_4^- + 16\ H^+ + 5\ Fe \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 5\ Fe^{2+} + 8\ H_2O$

Reacción molecular ajustada $2\ KMnO_4 + 5\ Fe + 16\ HCl \rightarrow 5\ FeCl_2 + 2\ MnCl_2 + 2\ KCl + 8\ H_2O$

*b)* Oxidación $P + 4\ H_2O \rightarrow PO_4^{3-} + 8\ H^+ + 5\ e^-$

Reducción $NO_3^- + 4\ H^+ + 3\ e^- \rightarrow NO + 2\ H_2O$

Reacción iónica ajustada $5\ NO_3^- + 3\ P + 2\ H_2O \rightarrow 5\ NO + 3\ PO_4^{3-} + 4\ H^+$

Reacción molecular ajustada $3\ P + 5\ HNO_3 + 2\ H_2O \rightarrow 3\ H_3PO_4 + 5\ NO$

*c)* Oxidación $NO_2^- + 2\ OH^- \rightarrow NO_3^- + H_2O + 2\ e^-$

Reducción $MnO_4^- + 2\ H_2O + 3\ e^- \rightarrow MnO_2 + 4\ OH^-$

Reacción iónica ajustada $2\ MnO_4^- + 3\ NO_2^- + H_2O \rightarrow 2\ MnO_2 + 3\ NO_3^- + 2\ OH^-$

Reacción molecular ajustada $2\ KMnO_4 + 3\ NaNO_2 + H_2O \rightarrow 2\ MnO_2 + 3\ NaNO_3 + 2\ KOH$

*d)* Oxidación $2\ I^- \rightarrow I_2 + 2\ e^-$

Reducción $Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$

Reacción iónica ajustada $Cr_2O_7^{2-} + 6\ I^- + 14\ H^+ \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 3\ I_2 + 7\ H_2O$

Reacción molecular ajustada $K_2Cr_2O_7 + 6\ KI + 7\ H_2SO_4 \rightarrow 4\ K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + I_2 + 7\ H_2O$

*e)* Oxidación $Cr^{3+} + 8\ OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + 4\ H_2O + 3\ e^-$

Reducción $H_2O_2 + H_2O + 2\ e^- \rightarrow H_2O + 2\ OH^-$

Reacción iónica ajustada $2\ Cr^{3+} + 3\ H_2O_2 + 10\ OH^- \rightarrow 2\ CrO_4^{2-} + 8\ H_2O$

Reacción molecular ajustada $3\ H_2O_2 + 2\ CrCl_3 + 10\ KOH \rightarrow 2\ K_2CrO_4 + 6\ KCl + 8\ H_2O$

*f)* Oxidación $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1\ e^-$

Reducción $MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$

Reacción iónica ajustada $MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 5\ Fe^{3+} + 4\ H_2O$

Reacción molecular ajustada $KMnO_4 + 5\ FeCl_2 + 8\ HCl \rightarrow MnCl_2 + 5\ FeCl_3 + KCl + 4\ H_2O$

*g)* Oxidación $2\ Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\ e^-$

Reducción $Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$

Reacción iónica ajustada $Cr_2O_7^{2-} + 6\ Cl^- + 14\ H^+ \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 3\ Cl_2 + 7\ H_2O$

Reacción molecular ajustada $K_2Cr_2O_7 + 14\ HCl \rightarrow 2\ CrCl_3 + 3\ Cl_2 + 2\ KCl + 7\ H_2O$

**6. El permanganato potásico en medio ácido oxida a los sulfuros de los metales alcalinos para dar azufre elemental y $Mn^{2+}$.** PAU

***a)* Ajusta las semirreacciones de oxidación-reducción correspondientes.**

***b)* ¿Qué volumen de permanganato potásico 0,3785 M hará falta para oxidar completamente 50 mL de sulfuro sódico 1,126 M?**

*a)* Oxidación $S^{2-} \rightarrow S + 2\ e^-$

Reducción $MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$

Reacción iónica ajustada $2\ MnO_4^- + 16\ H^+ + 5\ S^{2-} \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 5\ S + 8\ H_2O$

*b)* $2{,}5 \cdot$ n.º moles $MnO_4^- =$ n.º moles $S^{2-}$

$2{,}5 \cdot V_{MnO_4}\ M_{MnO_4} = V_{sulfuro}\ M_{sulfuro}$

$$V_{MnO_4^-} = \frac{V_{S^{2-}}\ M_{S^{2-}}}{2{,}5\ M_{MnO_4^-}} = \frac{50\ \text{mL} \cdot 1{,}126\ \text{M}}{2{,}5 \cdot 0{,}3785\ \text{M}} = 59{,}5\ \text{mL}$$

**7. Supón una celda electroquímica que funciona en el sentido espontáneo de la reacción de la celda (celda voltaica). Explica razonadamente si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:** PAU

***a)* Los electrones se desplazan del cátodo al ánodo.**

***b)* Los electrones atraviesan el puente salino.**

***c)* La reducción tiene lugar en el electrodo positivo.**

*a)* Falso. Los electrones se desplazan del ánodo (donde se liberan electrones) al cátodo (donde se captan electrones).

*b)* Falso. Los electrones viajan por el circuito externo, por el puente salino emigran iones.

*c)* Verdadero. La reducción transcurre en el cátodo, que es el electrodo positivo.

**8. Indica las semirreacciones que se darían en el cátodo y en el ánodo, y representa de forma simbólica las pilas que se podían obtener con las siguientes reacciones redox que transcurren en disolución acuosa:**

***a)* $H_2\ (g) + Cd^{2+} \rightarrow H^+ + Cd\ (s)$**

***b)* $MnO_4^- + Cl^- \rightarrow Mn^{2+} + Cl_2\ (g)$ (en medio ácido)**

***c)* $Zn\ (s) + H^+\ (aq) \rightarrow Zn^{2+}\ (aq) + H_2\ (g)$**

***d)* $Fe\ (s) + HNO_3\ (aq) \rightarrow Few^{2+}\ (aq) + NO_2\ (g)$**

*a)* Ánodo = oxidación $H_2 \rightarrow 2\ H^+ + 2\ e^-$

Cátodo = reducción $Cd^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Cd$

$H_2\ (g) \mid H^+ \mid\mid Cd^{2+} \mid Cd\ (s)$

*b)* Ánodo = oxidación $Cl^- \rightarrow 1/2\ Cl_2 + 1\ e^-$

Cátodo = reducción $MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{+2} + 4\ H_2O$

$Cl^- \mid Cl_2\ (g) \mid\mid MnO_4^- \mid Mn^{+2}$

*c)* Ánodo = oxidación $Zn\ (s) \rightarrow Zn^{2+}\ (aq) + 2\ e^-$

Cátodo = reducción $H^+\ (aq) + 1\ e^- \rightarrow 1/2\ H_2\ (g)$

$Zn\ (s) \mid Zn^{2+}\ (aq) \mid\mid H^+\ (aq) \mid H_2\ (g)$

$$\text{M equivalente } KMnO_4 = \frac{\text{Mm } KMmO_4}{\text{valencia } KMnO_4} = \frac{158}{3} = 52{,}66$$

*d)* Ánodo = oxidación $Fe\ (s) \rightarrow Fe^{2+}\ (aq) + 2\ e^-$

Cátodo = reducción $NO_3^-\ (aq) + 2\ H^+\ (aq) + 1\ e^- \rightarrow NO_2\ (g) + H_2O$

$Fe\ (s) \mid Fe^{2+}\ (aq) \mid\mid NO_3^-\ (aq) \mid NO_2\ (g)$

**9. Utilizando la tabla de potenciales estándar de electrodo, ordena las siguientes especies químicas de menor a mayor carácter oxidante: $Cr_2O_7^{2-}$, $MnO_4^-$, $NO_3^-$, $ClO_3^-$.**

Menos oxidante → más oxidante

$NO_3^- < Cr_2O_7^{2-} < ClO_3^- < MnO_4^-$

**10. Utilizando la tabla de potenciales estándar de electrodo, ordena los siguientes cationes de menor a mayor carácter reductor: $Ca^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Li^+$, $Cu^{2+}$, $Ag^+$, $Ba^{2+}$.**

Menos reductor → más reductor

$Ag^+ < Cu^{2+} < Fe^{2+} < Ca^{2+} < Ba^{2+} < Li^+$

**11. Indica cuál actuará como ánodo y cuál como cátodo cuando se construye una pila con uno de los siguientes electrodos y un electrodo de hidrógeno:**

***a)* $Cs^+ \mid Cs$**

***b)* $Mg^{2+} \mid Mg$**

*a)* $Cs^+ \mid Cs\ \mathcal{E}^0_{red} = -3{,}02$ V

Como el potencial de reducción es negativo, está situado por encima del hidrógeno en la tabla de potenciales; actuará como ánodo oxidándose. La pila sería:

$Cs\ (s) \mid Cs^+\ (aq) \mid\mid H^+\ (aq) \mid H_2(g)$

*b)* $Mg^{2+} \mid Mg \quad \mathcal{E}^0_{red} = -2{,}34$ V

Como el potencial de reducción es negativo, está situado por encima del hidrógeno en la tabla de potenciales; actuará como ánodo, oxidándose. La pila sería:

$Mg\ (s) \mid Mg^{2+}\ (aq) \mid\mid H^+\ (aq) \mid H_2\ (g)$

**12. A partir de los datos de potenciales de reducción, deduce si se producirán las siguientes reacciones de oxidación-reducción:** PAU

***a)* $MnO_4^- + Sn^{2+} \rightarrow$** ***b)* $NO_3^- + Mn^{2+} \rightarrow$**

***c)* $MnO_4^- + IO_3^-$** ***d)* $NO_3^- + Sn^{2+} \rightarrow$**

**Datos: $\mathcal{E}^0_{(MnO_4^- \mid Mn^{2+})} = 1{,}51$ V; $\mathcal{E}^0_{(IO_4^- \mid IO_3^-)} = 1{,}65$ V; $\mathcal{E}^0_{(Sn^{4+} \mid Sn^{2+})} = 0{,}15$ V; $\mathcal{E}^0_{(NO_3^- \mid NO)} = 0{,}96$ V**

*a)* Oxidación: $Sn^{2+} \mid Sn^{4+}$ $\quad \mathcal{E}^0_{ox} = -0{,}15$ V

Reducción: $MnO_4^- \mid Mn^{2+}$ $\quad \mathcal{E}^0_{red} = +1{,}51$ V

$\mathcal{E}^0_{reacción} = -0{,}15 + 1{,}51 = 1{,}36$ V

El potencial es positivo; sí se produce la reacción.

*b)* Oxidación: $Mn^{2+} \mid MnO_4^-$ $\quad \mathcal{E}^0_{ox} = -1{,}51$ V

Reducción: $NO_3^- \mid NO$ $\quad \mathcal{E}^0_{red} = +0{,}96$ V

$\mathcal{E}^0_{reacción} = -1{,}51 + 0{,}96 = -0{,}55$ V

El potencial es negativo; no se produce la reacción.

*c)* Oxidación: $IO_3^- | IO_4^-$ $\mathscr{E}^0_{ox} = -1{,}65$ V

Reducción: $MnO_4^- | Mn^{2+}$ $\mathscr{E}^0_{red} = -1{,}51$ V

$\mathscr{E}^0_{reacción} = +1{,}65 + 1{,}51 = 0{,}14$ V

El potencial es negativo; no se produce la reacción.

*d)* Oxidación: $Sn^{2+} | Sn^{4+}$ $\mathscr{E}^0_{ox} = -0{,}15$ V

Reducción: $NO_3^- | NO$ $\mathscr{E}^0_{red} = +0{,}96$ V

$\mathscr{E}^0_{reacción} = -0{,}15 + 0{,}96 = 0{,}81$ V

El potencial es positivo, sí se produce la reacción.

**13. Los potenciales normales (estándares) de reducción de los pares $Zn^{2+} | Zn$ y $Fe^{2-} | Fe$ son, respectivamente, −0,76 y −0,44 V.** PAU

***a)* ¿Qué ocurriría si a una disolución de sulfato de hierro (II) le añadiéramos trocitos de Zn?**

***b)* ¿Y si le añadiéramos trocitos de Cu? $\mathscr{E}Cu^{2+} | Cu = +0{,}34$ V**

*a)* La posible reacción sería:

Oxidación: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-$ $\mathscr{E}_{ox} = 0{,}76$ V

Reducción: $Fe^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Fe$ $\mathscr{E}^0_{red} = 0{,}44$ V

$\mathscr{E}^0_{reacción} = \mathscr{E}^0_{oxid} + \mathscr{E}^0_{red} = 0{,}76\ V + 0{,}44\ V = 1{,}20$ V; por tanto, el Zn se oxidará a $Zn^{2+}$ y el $Fe^{2+}$ se reduce a Fe.

*b)* En este caso, la posible reacción sería:

Oxidación: $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\ e^-$ $\mathscr{E}_{ox} = -0{,}34$ V

Reducción: $Fe^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Fe$ $\mathscr{E}^0_{red} = 0{,}44$ V

$\mathscr{E}^0_{reacción} = \mathscr{E}^0_{oxid} + \mathscr{E}^0_{red} = -0{,}34\ V + 0{,}44\ V = 0{,}10$ V es un potencial tan bajo que prácticamente no se produciría la reacción.

**14. Indica cuál sería el resultado de la electrolisis de los siguientes compuestos (utiliza las tablas de potenciales de electrodos):**

***a)* Cloruro de níquel (II).** ***b)* Cloruro potásico.**

*a)* El $Cl^-$ se oxidaría a $Cl_2$ en el ánodo.

En el cátodo pueden reducirse el $Ni^{2+}$ o el $H^+$ presente en la disolución.

$Ni^{2+} + 2\ e^-\ Ni$ $\mathscr{E}^0_{red} = -0{,}25$

$H^+ + 1\ e^- = 2\ H_2$ $\mathscr{E}^0_{red} = 0{,}00$

En principio, como el potencial de redución del $H^+$ es algo mayor, se reduciría este, pero si la $[H^+]$ es pequeña (pH > 6), se reduciría el $Ni^{2+}$ y podría obtenerse Ni (véase la Figura 7.18).

*b)* El $Cl^-$ se oxidaría a $Cl_2$ en el ánodo.

En el cátodo pueden reducirse el $K^+$ o el $H^+$ presente en la disolución:

$K^+ + 1\ e^- \rightarrow K$ $\mathscr{E}^0_{red} = -2{,}92$

$H^+ + 1\ e^- \rightarrow 2\ H_2$ $\mathscr{E}^0_{red} = 0{,}00$

Como el potencial de redución del $H^+$ es mayor que el del $K^+$ (que es muy negativo), se reduce el $H^+$ y se obtiene $H_2$.

## Cuestiones y problemas

**1. Define los siguientes términos: número de oxidación, proceso redox, oxidante, reductor, oxidación y reducción.**

– Número de oxidación: es el estado de oxidación de un átomo.
– Proceso redox: es un proceso químico en el que tiene lugar un intercambio de electrones entre las sustancias que en él intervienen.
– Oxidante: en un proceso redox es la sustancia que se reduce.
– Reductor: en un proceso redox es la sustancia que se oxida.
– Oxidación: es el proceso que tiene lugar cuando una sustancia cede electrones en una reacción de oxidación-reducción.
– Reducción: es el proceso que tiene lugar cuando una sustancia capta electrones en una reacción de oxidación-reducción.

**2. Indica qué procesos son de oxidación-reducción:**

***a)*** $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$

***b)*** $Cu + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + H_2O$

***c)*** $CaCO_3 + HCl \rightarrow CO_2 + CaCl_2 + H_2O$

***d)*** $CH_4 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$

El *b)* y el *d)*.

*a)* Se oxida el Cu, se reduce el $SO_4^{2-}$.

*d)* Se oxida el $CH_4$, se reduce el $O_2$.

**3. Ajusta las siguientes ecuaciones. Identifica el oxidante y el reductor y escribe las correspondientes semirreacciones:** PAU

***a)*** $Fe + O_2 \rightarrow Fe_2O_3$

***b)*** $Cl_2 + NaBr \rightarrow NaCl + Br_2$

***c)*** $Si + F_2 \rightarrow SiF_4$

***d)*** $H_2 + Cl_2 \rightarrow HCl$

*a)* Oxidante$\equiv O_2$ Su n.º de oxidación pasa de 0 a −2, se reduce.
Reductor$\equiv$Fe Su n.º de oxidación pasa de 0 a +3, se oxida.

Oxidación: $2\ Fe + 3\ H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 6\ H^+ + 6\ e^-$
Reducción: $1/2\ O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2O$

*b)* Oxidante$\equiv Cl_2$ Su n.º de oxidación pasa de 0 a −1, se reduce.

Reductor$\equiv Br^-$ Su n.º de oxidación pasa de −1 a +0, se oxida.

Oxidación: $2\ Br^- \rightarrow Br_2 + 2\ e^-$

Reducción: $Cl_2 + 2\ e^- \rightarrow 2\ Cl^-$

*c)* Oxidante$\equiv F_2$ Su n.º de oxidación pasa de 0 a −1, se reduce.

Reductor$\equiv$Si Su n.º de oxidación pasa de 0 a +4, se oxida.

Oxidación: $Si \rightarrow Si^{4+} + 4\ e^-$

Reducción: $F_2 + 2\ e^- \rightarrow 2\ F^-$

*d)* Oxidante$\equiv Cl_2$ Su n.º de oxidación pasa de 0 a −1, se reduce.

Reductor$\equiv H_2$ Su n.º de oxidación pasa de 0 a +1, se oxida.

Oxidación: $H_2 \rightarrow 2\ H^+ + 2\ e^-$

Reducción: $Cl_2 + 2\ e^- \rightarrow 2\ Cl^-$

**4. Ajusta las siguientes ecuaciones iónicas de oxidación-reducción:**

***a)*** $\mathbf{NO_3^- + I^- + H^+ \rightarrow NO + I_2 + H_2O}$

***b)*** $\mathbf{IO_3^- + HSO_3^- \rightarrow I_2 + SO_4^{2-} + H_2O}$

***c)*** $\mathbf{MnO_4^- + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + Fe^{3+}}$

*a)* Oxidación $2\ I^- \rightarrow I_2 + 2\ e^-$

Reducción $NO_3^- + 4\ H^+ + 3\ e^- \rightarrow NO + 2\ H_2O$

Ajustar electrones $3\ (2\ I^- \rightarrow I_2 + 2\ e^-)$

$2\ (NO_3^- + 4\ H^+ + 3\ e^- \rightarrow NO + 2\ H_2O)$

Ec. iónica ajustada $2\ NO_3^- + 6\ I^- + 8\ H^+ \rightarrow 3\ I_2 + 2\ NO + 4\ H_2O$

*b)* Oxidación $HSO_3^- + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 3\ H^+ + 2\ e^-$

Reducción $IO_3^- + 6\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow 1/2\ I_2 + 3\ H_2O$

Ajustar electrones $5\ (HSO_3^- + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 3\ H^+ + 2\ e^-)$

$2\ (IO_3^- + 6\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow 1/2\ I_2 + 3\ H_2O)$

Ec. iónica ajust. $2\ IO_3^- + 5\ HSO_3^- \rightarrow I_2 + 5\ SO_4^{2-} + 3\ H^+ + H_2O$

*c)* Oxidación $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1\ e^-$

Reducción $MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$

Ajustar electrones $5\ (Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1\ e^-)$

$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$

Ec. iónica ajust. $MnO_4^- + 5\ Fe^{2+} + 8\ H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5\ Fe^{3+} + 4\ H_2O$

**5. Define los siguientes términos: ánodo, cátodo, fuerza electromotriz de una pila, potencial estándar de reducción.**

– Ánodo: es el electrodo de una pila donde tiene lugar la oxidación.

– Cátodo: es el electrodo de una pila donde tiene lugar la reducción.

– Fuerza electromotriz de una pila: es la diferencia de potencial que se establece entre sus dos electrodos (ánodo y cátodo).

– Potencial estándar de reducción: es el potencial que se asigna a un proceso de reducción cuando tiene lugar en las condiciones estándar.

**6. Relaciona los criterios termodinámicos y electroquímicos para la espontaneidad de una reacción de oxidación-reducción.**

– Criterio termodinámico: un proceso de oxidación-reducción será espontáneo si la variación de su energía de Gibbs es negativa.

– Criterio electroquímico: un proceso de oxidación-reducción será espontáneo si su potencial estándar es positivo.

Relación: $\Delta G = -n\ F\ \mathscr{E}^0$

**7. Indica las diferencias y similitudes entre una pila y una cuba electrolítica.**

Una pila transforma la energía química en energía eléctrica. Una cuba transforma la energía eléctrica en energía química.

**8. Ajusta la siguiente reacción:**

$\mathbf{K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + FeSO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O}$ **e indica:**

***a)*** **¿Qué especie se oxida y qué especie se reduce?**

***b)*** **¿Cuántos gramos de sulfato de cromo podrán obtenerse a partir de 5 g de dicromato potásico si el rendimiento de la reacción es del 60 %?**

*a)* Se oxida el $Fe^{2+}$ a $Fe^{3+}$ y se reduce el $Cr_2O_7^{2-}$ a $Cr^{3+}$:

Oxidación $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1\ e^-$

Reducción $Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$

Ajustar electrones $6\ (Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1\ e^-)$

$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$

Ec. iónica ajustada $Cr_2O_7^{2-} + 6\ Fe^{2+} + 14\ H^+ \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 6\ Fe^{3+} + 7\ H_2O$

Ec. completa ajustada $K_2Cr_2O_7 + 6\ FeSO_4 + 7\ H_2SO_4 \rightarrow 3\ Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7\ H_2O$

*b)* A partir del dato de 5 g $K_2Cr_2O_7$ se realizan las siguientes conversiones utilizando factores de conversión.

$$g\ K_2Cr_2O_7 \overset{A}{\Rightarrow} moles\ K_2Cr_2O_7 \overset{B}{\Rightarrow} moles\ Cr_2(SO_4)_3 \overset{C}{\Rightarrow}$$

$$\Rightarrow g\ Cr_2(SO_4)_{3\ (totales)} \overset{D}{\Rightarrow} g\ Cr_2(SO_4)_{3\ (finales)}$$

En el paso *A* se utiliza la Mm del $K_2Cr_2O_7 = 294$ g;

en el paso *B* se utiliza la relación estequiométrica de la reacción ajustada;

en el paso *C* se utiliza la Mm $Cr_2(SO_4)_3 = 392$;

en el paso *D* se utiliza el rendimiento de la reacción.

$$5\ g\ K_2Cr_2O_7 \cdot \frac{1\ mol\ K_2Cr_2O_7}{294\ g\ K_2Cr_2O_7} \cdot \frac{1\ mol\ Cr_2(SO_4)_3}{1\ mol\ K_2Cr_2O_7} \cdot$$

$$\cdot \frac{392\ g\ Cr_2(SO_4)_3}{1\ mol\ Cr_2(SO_4)_3} \cdot \frac{60}{100} = 4\ g\ Cr_2(SO_4)_3$$

**9. Los procesos que se indican a continuación están totalmente desplazados a la derecha:** PAU

$$\mathbf{Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+} \qquad 2\ Ag^+ + Cu \rightarrow 2\ Ag + Cu^{2+}}$$

**Ordena los tres iones metálicos que aparecen en dichos procesos de más a menos oxidante y justifica la respuesta.**

Los iones plata ($Ag^+$) son capaces de oxidar al cobre a $Cu^{2+}$. Los iones cobre ($Cu^{2+}$) son capaces de oxidar al cinc. El más oxidante será el $Ag^+$ y el menos el $Zn^{2+}$, que no será capaz de oxidar a ninguno de los otros dos.

Más oxidante → menos oxidante

$$Ag^+ > Cu^{2+} > Zn^{2+}$$

**10. El agua oxigenada en medio ácido puede actuar como oxidante o como reductor. Escribe la semirreacción de oxidación y reducción en cada caso.**

El oxígeno en el agua oxigenada tiene número de oxidación $-1$. Puede oxidarse a $O_2$ (número de oxidación 0) cediendo electrones, o reducirse a $H_2O$ (número de oxidación del O: 2$-$) captando electrones.

Oxidación a $O_2$: $H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^-$

Reducción a $H_2O$: $H_2O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow 2\ H_2O$

**11. Calcula la fuerza electromotriz de la pila Cd (s) | $Cd^{2+}$ (1 M) | | $Ag^+$ (1 M) | Ag(s), sabiendo que los potenciales de reducción de electrodo son $\mathscr{E}°_{Ag^+|Ag} = 0{,}80$ V y $\mathscr{E}°_{Cd^{2+}|Cd} = -0{,}40$ V. Indica las semirreacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo de la pila y el proceso global.**

Ánodo = oxidación $Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2\ e^-$ $\mathscr{E}^0_{oxid.} = 0{,}40$ V

Cátodo = reducción $Ag^+ + 1\ e^- \rightarrow Ag$ $\mathscr{E}^0_{red.} = 0{,}80$ V

Proceso global: $2\ Ag^+ + Cd \rightarrow 2\ Ag + Cd^{2+}$

$$\mathscr{E}^0_{pila} = \mathscr{E}^0_{oxi\text{-}ánodo} + \mathscr{E}^0_{red\text{-}cátodo} = 0{,}40 + 0{,}80 = 1{,}2\ V$$

**12. Construimos una pila con los siguientes electrodos $Ag^+$ | Ag y $Zn^{2+}$ | Zn. Utilizando los datos de la tabla de potenciales, determina:**

***a)* Las semirreacciones que tienen lugar en cada uno de los electrodos y la reacción global de la pila.**

***b)* La fuerza electromotriz estándar de la pila.**

Oxidación: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-$ $\mathscr{E}^0_{ox} = +0{,}76$ V

Reducción: $Ag^+ + 1\ e^- \rightarrow Ag$ $\mathscr{E}^0_{red} = +0{,}80$ V

$$\mathscr{E}^0_{reacción} = +0{,}76 + 0{,}80 = 1{,}56\ V$$

**13. ¿Cómo puede construirse una pila basada en la siguiente reacción: $2\ H^+ + Fe \rightarrow Fe^{2+} + H_2$? Dibuja un esquema de la misma, indica las características de sus electrodos y escribe el diagrama de la pila.**

Es un ejemplo de pila con un electrodo metálico y otro de hidrógeno. En el ánodo, el Fe se oxida a $Fe^{2+}$, y en el cátodo, el $H^+$ se reduce a $H_2$.

Ánodo = oxidación $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

Cátodo = reducción $2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$

Proceso global: $2\ H^+ + Fe \rightarrow H_2 + Fe^{2+}$

$$Fe\ (s)\ |\ Fe^{2+}\ (aq)\ ||\ H^+\ (aq)\ |\ H_2\ (g)$$

**14. En teoría, ¿qué potencial mínimo debe aplicarse a los electrodos de una cuba electrolítica para que se produzca la electrolisis?**

Teóricamente, el potencial externo necesario para que se produzca la electrolisis debe ser igual al de la pila que se construyera con esos mismos electrodos, cambiado de signo.

$$\mathscr{E}^0_{pila} = \mathscr{E}^0_{red\text{-}cátodo} + \mathscr{E}^0_{oxi\text{-}ánodo} = -V$$

En realidad, es necesario aplicar un potencial algo mayor, debido a las sobretensiones.

**15. Una corriente de 5,00 amperios que circula durante 30 minutos exactos deposita 3,048 g de cinc en el cátodo de una cuba electrolítica. Calcula la masa atómica del cinc.**

Se aplica la Segunda Ley de Faraday:

$$\frac{\text{número g depositados}}{\text{M equivalente}} = \frac{I\ t}{96\,500}$$

$$\text{M equivalente Zn} = \frac{\text{número g Zn depositados} \cdot 96\,500}{I\ t} =$$

$$= \frac{3{,}048 \cdot 96\,500}{5 \cdot 1\,800} = 32{,}68$$

**16. Explica por qué el sodio no puede obtenerse por electrolisis de sus disoluciones acuosas.**

(Está explicado en el subapartado titulado *Electrolisis de una disolución acuosa de cloruro sódico,* pág. 243 del libro de texto.)

**17. Justifica cuáles de las siguientes reacciones tienen lugar espontáneamente en condiciones estándar y cuáles solo pueden llevarse a cabo por electrolisis:** PAU

***a)* $Fe^{2+} + Zn \rightarrow Fe + Zn^{2+}$**

***b)* $2\ H_2O \rightarrow 2\ H_2\ (g) + O_2\ (g)$ (en medio ácido)**

***c)* $I_2 + 2\ Fe^{2+} \rightarrow 2\ I^- + 2\ Fe^3$**

***d)* $Fe + 2\ Cr^{3+} \rightarrow Fe^{2-} + 2\ Cr^{2+}$**

**Datos: utiliza los datos de la Tabla 7.1.**

Si el potencial de la pila construida con un proceso es positivo, el proceso es espontáneo; en caso contrario, solo puede llevarse a cabo por electrolisis.

*a)* Espontáneo.

Oxidación: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-$ $\mathscr{E}^0_{ox} = 0{,}76$ V

Reducción: $Fe^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Fe$ $\mathscr{E}^0_{red} = -0{,}44$ V

$$\mathscr{E}^0_{reacción} = +1{,}23\ V - 0{,}44 = 0{,}32\ V \text{ (espontáneo)}$$

*b)* Solo por electrólisis.

Oxidación: $H_2O \rightarrow 1/2\ O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^-$ $\mathscr{E}^0_{ox} = +0{,}76$ V

Reducción: $2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$ $\mathscr{E}^0_{red} = 0{,}0$ V

$$\mathscr{E}^0_{reacción} = +0{,}76 + 0{,}0 = -0{,}32\ V \text{ (no es espontáneo)}$$

*c)* Solo por electrolisis

Oxidación: $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1\ e^-$ $\mathscr{E}^0_{ox} = -0{,}77$ V

Reducción: $2\ I_2 + 1\ e^- \rightarrow I^-$ $\mathscr{E}^0_{red} = 0{,}54$ V

$$\mathscr{E}^0_{reacción} = -0{,}77 + 0{,}54 = -0{,}23\ V \text{ (no es espontáneo)}$$

*d)* Espontáneo

Oxidación: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\ e^-$ $\mathscr{E}^0_{ox} = +0{,}44$ V

Reducción: $Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$ $\mathscr{E}^0_{red} = -0{,}408$ V

$$\mathscr{E}^0_{reacción} = +0{,}44 - 0{,}408 = +0{,}032\ V \text{ (espontáneo)}$$

## Para profundizar

**18. El ácido nítrico reacciona con el sulfuro de hidrógeno (gas) y da azufre y monóxido de nitrógeno.**

***a)* Escribe la reacción ajustada.**

***b)*** **Determina el volumen de sulfuro de hidrógeno —medido a 60 °C y 1 atmósfera de presión— necesario para reaccionar con 500 mL de una disolución de ácido nítrico de concentración 0,20 M.**

*a)* $HNO_3 + H_2S \rightarrow S + NO$

Oxidación $S^{2-} \rightarrow S + 2\ e^-$

Reducción $NO_3^- + 4\ H^+ + 3\ e^- \rightarrow NO + 2\ H_2O$

Multiplicando la primera por 3 y la segunda por 2, y sumando, se obtiene la ecuación iónica ajustada:

$$2\ NO_3^- + 3\ S^{2-} + 8\ H^+ \rightarrow 2\ NO + 3\ S + 4\ H_2O$$

Completando los iones, la ecuación completa es:

$$2\ HNO_3 + 3\ H_2S \rightarrow 2\ NO + 3\ S + 4\ H_2O$$

*b)* En primer lugar calculamos los moles de $H_2S$, para lo que vamos a seguir este esquema de transformaciones:

$$\text{litros } HNO_3 \Rightarrow \text{moles } HNO_3 \Rightarrow \text{moles } H_2S$$

$$0{,}5\ \text{L } HNO_3 \cdot \frac{0{,}2 \text{ moles } HNO_3}{1 \text{ L } HNO_3} \cdot \frac{3 \text{ moles } H_2S}{2 \text{ moles } HNO_3} =$$

$$= 0{,}15 \text{ moles } H_2S$$

Utilizando la ecuación de estado de los gases:

$$V_{H_2S} = \frac{nRT}{p} = \frac{0{,}15 \cdot 0{,}082 \cdot (60 + 273)}{1} = 4{,}091\ H_2S$$

**19. El dicromato potásico oxida el yoduro sódico en medio ácido sulfúrico y se origina sulfato sódico, sulfato de cromo (III) y yodo. ¿De qué molaridad será una disolución de yoduro sódico, si sabemos que 30 mL de la misma necesitan para su oxidación 60 mL de una disolución que contiene 49 g/L de dicromato potásico? (Datos: masas atómicas K = 39; Cr = 52; O =16; I = 127.)** PAU

El ion dicromato se reduce a $Cr^{3+}$ según la semirreacción:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$$

$$N_{K_2Cr_2O_7} = M_{K_2Cr_2O_7} = \frac{\frac{\text{n.º g}}{M}}{V}\ n = \frac{\frac{49}{294}}{1} \cdot 6 = 1\ N$$

$$V_{NaI}\ N_{NaI} = V_{K_2Cr_2O_7}\ N_{K_2Cr_2O_7}$$

$$N_{NaI} = \frac{V_{K_2Cr_2O_7}}{V_{NaI}}\ N_{K_2Cr_2O_7} = \frac{60 \text{ mL}}{30 \text{ mL}} \cdot 1\frac{\text{eq}}{\text{L}} = 2 \text{ eq L}^{-1} = 2 \text{ mol L}^{-1}$$

En el proceso, el dicromato capta 6 electrones.

**20. Usando los datos de las tablas de potenciales de reducción, indica cuáles de las siguientes afirmaciones son verdaderas y cuáles falsas:**

***a)*** **El Fe(s) se oxida a $Fe^{2+}$ al tratarlo con ácido clorhídrico 1 M.**

***b)*** **El Cu(s) se oxida a $Cu^{2+}$ al tratarlo con ácido clorhídrico 1 M.**

***c)*** **El Cu(s) se oxida a $Cu^{2+}$ al tratarlo con ácido nítrico 1 M.**

*a)* Ánodo = oxidación $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ $\mathcal{E}^0_{oxid.} = 0{,}44$ V

Cátodo = reducción $2\ H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ $\mathcal{E}^0_{red.} = 0{,}00$ V

Proceso global: $2\ H^+ + Fe \rightarrow H_2 + Fe^{2+}$

$\mathcal{E}^0_{proceso\ global} = \mathcal{E}^0_{oxid.} + \mathcal{E}^0_{red.} = 0{,}44$ V. Como el potencial es positivo, el proceso es espontáneo. El Fe se oxida a $Fe^{2+}$ en medio ácido clorhídrico. Verdadero.

*b)* Ánodo = oxidación $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\ e^-$ $\mathcal{E}^0_{oxid.} = -0{,}34$ V

Cátodo = reducción $2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$ $\mathcal{E}^0_{red.} = 0{,}0$ V

Proceso global: $2\ H^+ + Cu \rightarrow H_2 + Cu^{2+}$

$\mathcal{E}^0_{proceso\ global} = \mathcal{E}^0_{oxid.} + \mathcal{E}^0_{red.} = -0{,}34$ V . Como el potencial es negativo, el proceso no es espontáneo. El Cu no se oxida a $Cu^{2+}$ en medio ácido clorhídrico. Falso.

*c)* Ánodo = oxidación $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\ e^-$ $\mathcal{E}^0_{oxid.} = -0{,}34$ V

Cátodo = reducción $NO_3^- + 4\ H^+ + 3\ e^- \rightarrow NO + 2\ H_2O$ $\mathcal{E}^0_{red.} = +0{,}96$ V

Proceso global: $2\ NO_3^- + 8\ H^+ + 3\ Cu \rightarrow 2\ NO + 3\ Cu^{2+} + 4\ H_2O$

$\mathcal{E}^0_{proceso\ global} = \mathcal{E}^0_{oxid.} + \mathcal{E}^0_{red.} = -0{,}34\ V + 0{,}96\ V = 0{,}62$ V. Como el potencial es positivo, el proceso es espontáneo. El Cu se oxida a $Cu^{2+}$ con $HNO_3$. Verdadero.

**21. Utilizando los datos de la tabla de potenciales de reducción, escribe las semirreacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo cuando se someten a electrolisis disoluciones acuosas de las siguientes sales: $MgCl_2$ y $CuCl_2$. ¿Cuál sería el potencial teórico necesario para que se produjera la electrolisis de la segunda sal?**

*a)* Ánodo = oxidación $2\ Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\ e^-$ $\mathcal{E}^0_{oxid.} = -1{,}36$ V

Cátodo = reducción $Mg^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Mg$ $\mathcal{E}^0_{red.} = -2{,}34$ V

$2\ H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ $\mathcal{E}^0_{red.} = 0{,}0$ V

Si aplicamos 1,36 V a la cuba electrolítica se produciría $Cl_2$ en el ánodo y $H_2$ en el cátodo. Para que se redujese el $Mg^{2+}$ habría que aplicar al menos 3,7 V y antes de alcanzar este potencial se da el proceso anterior.

*b)* Ánodo = oxidación $2\ Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\ e^-$ $\mathcal{E}^0_{oxid.} = -1{,}36$ V

Cátodo = reducción $Cu^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Cu$ $\mathcal{E}^0_{red.} = 0{,}34$ V

$1/2\ 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$ $\mathcal{E}^0_{red.} = 0{,}0$ V

En este caso, con solo 1,02 V se produce la oxidación del $Cl^-$ y la reducción del $Cu^{2+}$.

**22. Dos cubas electrolíticas montadas en serie contienen disoluciones de nitrato de plata y de sulfato cúprico respectivamente. Calcula los gramos de cobre que se depositan en la segunda si en la primera se depositan 10,0 g de plata.** PAU

Utilizando factores de conversión se realizan las siguientes conversiones:

$$\text{g Ag} \overset{A}{\Rightarrow} \text{equiv. Ag} \overset{B}{\Rightarrow} \text{equiv. Cu} \overset{C}{\Rightarrow} \text{g Cu}$$

– Para la transformación *A* utilizamos la masa equivalente de la plata Ma = 107,8.

– Para la transformación *B* se tiene en cuenta que el número de equivalentes que se deposita en cada cuba es el mismo. Número equiv. Ag = número equiv. Cu.

– Para la transformación *C* utilizamos la masa equiv. del Cu = Ma Cu/2 = 31,75

$$10{,}0\ \text{g Ag} \cdot \frac{1\ \text{equi Ag}}{107{,}8\ \text{g Ag}} \cdot \frac{1\ \text{equi Cu}}{1\ \text{equi Ag}} \cdot \frac{31{,}75\ \text{g Cu}}{1\ \text{equi Cu}} = 2{,}94\ \text{g Cu}$$

**23. Se electroliza en una cuba $CaCl_2$ fundido.**

***a)* Escribe los procesos que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo.**

***b)* ¿Cuántos gramos de calcio metálico se depositarán si se hace pasar por la cuba una corriente de 0,5 A durante 30 minutos?**

Ánodo: $2\ Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$

Cátodo: $Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$

$$m = \frac{It\ Meq}{96\,500} = \frac{0{,}5\ \text{A} \cdot 1800\ \text{s} \cdot \dfrac{40\ \text{g/mol}}{2\ \text{eq/mol}}}{96\,500\ \dfrac{\text{c}}{\text{eq}}} = 0{,}19\ \text{g}$$

**24. Deduce si el cloro o el yodo pueden reaccionar con iones $Fe^{2+}$ y transformarlos en $Fe^{3+}$, en medio acuoso, a partir de los siguientes datos:**

$$\mathcal{E}^\circ_{(Cl_2|Cl^-)} = 1{,}36\ \text{V};\ \mathcal{E}^\circ_{(I_2|I^-)} = 0{,}54\ \text{V};\ \mathcal{E}^\circ_{(Fe^{3+}|Fe^{2+})} = 0{,}77\ \text{V}$$

*a)* Oxidación $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1\ e^-$ $\mathcal{E}^0_{oxi.} = -0{,}77$ V (ánodo)

Reducción $1/2\ Cl_2 + 1\ e^- \rightarrow Cl^-$ $\mathcal{E}^0_{red.} = 1{,}36$ V (cátodo)

$1/2\ Cl_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + Cl^-$ $\mathcal{E}^0_{tot} = \mathcal{E}^0_{oxid.} + \mathcal{E}^0_{red.} = -0{,}77 + 1{,}36 = 0{,}59$ V

Como el potencial normal de la reacción global es positivo, el $Cl_2$ sí oxida al $Fe^{2+}$.

*b)* Oxidación $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1\ e^-$ $\mathcal{E}^0_{oxi.} = -0{,}77$ V (ánodo)

Reducción $1/2\ I_2 + 1\ e^- \rightarrow I^-$ $\mathcal{E}^0_{red.} = 0{,}54$ V (cátodo)

$1/2\ I_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + I^-$ $\mathcal{E}^0_{tot} = \mathcal{E}^0_{oxid.} + \mathcal{E}^0_{red.} = -0{,}77 + 0{,}54 = -0{,}23$ V

Como el potencial normal de la reacción global es negativo, la reacción no se da de forma espontánea en el sentido en que se ha escrito. El $I_2$ no oxida al $Fe^{2+}$.

**25. El ácido nítrico en disolución 1 M reacciona con cadmio metálico y produce nitrato de cadmio y monóxido de nitrógeno. *a)* Calcula el potencial estándar de la reacción y deduce si se produciría esta reacción con cobre metal. *b)* Indica los agentes oxidante y reductor en cada caso.**

**Datos:** $\mathcal{E}^\circ_{(NO_3^-|NO)} = 0{,}96$ **V;** $\mathcal{E}^\circ_{(Cd_2^+|Cd)} = -0{,}40$ **V;** $\mathcal{E}^\circ_{(Cu_2^+|Cu)} = 0{,}34$ **V.**

*a)* Sistema $HNO_3/Cd$

Oxidación $Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2\ e^-$ $\mathcal{E}^0_{oxi.} = 0{,}40$ V

Reducción $NO_3^- + 4\ H^+ + 3\ e^- \rightarrow NO + 2\ H_2O$ $\mathcal{E}^0_{red.} = 0{,}96$ V

$2\ NO_3^- + 3\ Cd + 8\ H^+ \rightarrow 2\ NO + 3\ Cd^{2+} + 4\ H_2O$ $\mathcal{E}^0_{tot} = 0{,}40 + 0{,}96 = 1{,}36$ V

Al ser el potencial de la reacción global positivo, la reacción se produciría de forma espontánea tal como está escrita.

*b)* Sistema $HNO_3/Cu$

Oxidación $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\ e^-$ $\mathcal{E}^0_{oxi.} = -0{,}34$ V

Reducción $NO_3^- + 4\ H^+ + 3\ e^- \rightarrow NO + 2\ H_2O$ $\mathcal{E}^0_{red.} = 0{,}96$ V

$2\ NO_3^- + 3\ Cu + 8\ H^+ \rightarrow 2\ NO + 3\ Cu^{2+} + 4\ H_2O$ $\mathcal{E}^0_{tot} = -0{,}34 + 0{,}96 = 0{,}62$ V

El potencial de la reacción global es también positivo; la reacción se produciría de forma espontánea, tal como está escrita. El $HNO_3$ oxida también al Cu.

**26. Se toma una muestra de un cloruro metálico, se disuelve en agua y se realiza la electrolisis de la disolución mediante la aplicación de una intensidad de 2,0 A durante 30 minutos. Al final, en el cátodo se han depositado 1,26 g de metal.**

PAU

***a)* Calcula la carga del catión si sabes que la masa atómica del elemento es 101,1.**

***b)* Determina el volumen de cloro gaseoso, medido a 27 °C y 1 atm, que se desprenderá en el cátodo durante la electrolisis.**

**Datos:** $F = 96\,500$ **C mol$^{-1}$;** $R = 0{,}082$ **atm L K$^{-1}$ mol$^{-1}$.**

*a)* $Met^{n+} + n\ e^- \rightarrow Met$ número electrones intercambiados = = carga del catión

Se aplica la Segunda Ley de Faraday.

$$\frac{\dfrac{\text{número g depositados}}{\text{M atómica}}}{\text{número electrones}} = \frac{I\,t}{96500}$$

carga catión = número electrones =

$$= \frac{\text{M atómica}\ I\,t}{\text{número g depositados} \cdot 96500} = \frac{101{,}1 \cdot 2 \cdot 1800}{1{,}26 \cdot 96500} = 3$$

*b)* La ecuación química es:

$$MCl_3 \rightarrow M^{3+} + 3\ Cl^-$$

El número de moles es $n = 3 \cdot \dfrac{1{,}26}{2 \cdot 101{,}1}$ moles de $Cl_2 =$ $= 0{,}019$.

Si sustituimos en la ecuación de los gases ideales:

$$p\ V = n\ R\ T$$

$$V = 0{,}019 \cdot 0{,}082 \cdot 300 = 0{,}46\ L$$

**27. El dicromato de potasio, en medio ácido, oxida los iones cloruro hasta cloro reduciéndose a sal de cromo (III).**

***a)* Escribe y ajusta por el método ion-electrón la ecuación iónica que representa el proceso anterior.**

***b)* Calcula cuántos litros de cloro, medidos a 20 °C y 1,5 atm, se pueden obtener si 20 mL de dicromato de potasio 0,20 M reaccionan con un exceso de cloruro de potasio en medio ácido.**

**Datos: R = 0,082 atm L mol$^{-1}$ K$^{-1}$**

*a)* Oxidación: $2\ Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\ e^-$

Reducción: $Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$

Ec. iónica ajust.:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ Cl^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 3\ Cl_2 + 7\ H_2O$$

Ec. molecular ajust.:

$$K_2Cr_2O_7 + 14\ HCl \rightarrow 2\ CrCl_3 + 3\ Cl_2 + 2\ KCl + 7\ H_2O$$

*b)* n.º moles $K_2Cr_2O_7 = 0{,}002 \cdot 0{,}2 = 4 \cdot 10^{-4}$

n.º moles HCl $= 6 \cdot$ n.º moles $K_2Cr_2O_7 = 6 \cdot 4 \cdot 10^{-4} = 2{,}4 \cdot 10^{-3}$

$$p\,V = n^o\ R\,T;\quad V = \frac{\text{n.º mol}\ R\,T}{p} =$$

$$= \frac{2{,}4 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}082 \cdot (20 + 273)}{1{,}5} = 0{,}037\ L$$

**28. El estaño metálico, en presencia de ácido clorhídrico, es oxidado por el dicromato potásico ($K_2Cr_2O_7$) a cloruro de estaño (IV), reduciéndose el dicromato a Cr (III).**

***a)* Ajusta, por el método de ion-electrón, la ecuación molecular completa.**

***b)* Calcula la riqueza en estaño de una aleación si 1 gramo de la misma una vez disuelta se valora, en medio ácido clorhídrico, con dicromato de potasio 0,1 M, gastándose 25 mL del mismo.**

**Datos: Masa atómica Sn = 119.**

*a)* Oxidación: $Sn \rightarrow Sn^{4+} + 4\ e^-$

Reducción: $Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$

Ec. iónica ajust.:

$$2\ Cr_2O_7^{2-} + 3\ Sn + 28\ H^+ \rightarrow 4\ Cr^{3+} + 3\ Sn^{4+} + 14\ H_2O$$

Ec. molec. ajust.:

$$2\ K_2Cr_2O_7^- + 3\ Sn + 28\ HCl \rightarrow 4\ CrCl_3 + 3\ SnCl_4 + 4\ KCl + 14\ H_2O$$

*b)* $\dfrac{\text{n.º moles } K_2Cr_2O_7}{2} = \dfrac{\text{n.º moles Sn}}{3}$

$$\text{n.º moles Sn} = \frac{3 \cdot \text{n.º moles } K_2Cr_2O_7}{2} = \frac{3 \cdot 0{,}025 \cdot 0{,}1}{2} =$$

$$= 3{,}75 \cdot 10^{-3}$$

N.º g Sn $= 3{,}75 \cdot 10^{-3}$ mol $\cdot$ 119 g/mol $= 0{,}4462$ g

$$\text{Riqueza (\%)} = \frac{0{,}4462}{1} \cdot 100 = 44{,}62\,\%$$

**29. El ácido sulfúrico reacciona con cobre para dar sulfato de cobre (II), dióxido de azufre y agua.**

***a)* Ajusta, por el método de ion-electrón, la reacción molecular.**

***b)* ¿Qué masa de sulfato de cobre (II) se puede preparar por la acción de 8 mL de ácido sulfúrico del 96 % de riqueza en masa y densidad 1,84 g/mL sobre cobre en exceso?**

**Datos: Masas atómicas: H = 1; O = 16; S = 32; Cu = 63,5.**

*a)* $Cu + 2\ H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2\ H_2O$

*b)* Masa $H_2SO_4$ impuro $= 14{,}72$ g

$$\text{Masa } H_2SO_4 \text{ puro} = \frac{2{,}94 \cdot 96}{100} = 14{,}13\ g$$

$$\text{n.º moles } H_2SO_4 \text{ puro} = \frac{14{,}13\ g}{98\ g\ mol^{-1}} = 0{,}144 \text{ moles}$$

$$\text{n.º moles } CuSO_4 = \frac{\text{n.º moles } H_2SO_4}{2} = \frac{0{,}144}{2} =$$

$$= 0{,}072 \text{ moles}$$

Masa $CuSO_4$ = n.º moles $CuSO_4$ $\cdot$ Mm $CuSO_4 = 0{,}072 \cdot 159{,}5 =$ $= 11{,}48$ g

**30. El permanganato potásico, en medio ácido sulfúrico, oxida los sulfuros de metales alcalinos a azufre elemental, pasando a $Mn^{2+}$.**

***a)* Ajusta las dos semirreacciones redox.**

***b)* ¿Qué volumen de permanganato potásico 0,3785 M hará falta para oxidar completamente 50 mL de sulfuro sódico 1,256 M?**

*a)* Oxidación: $S^{2-} \rightarrow S + 2\ e^-$

Reducción: $MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$

Ec. iónica ajust.:

$$2\ MnO_4^- + 5\ S^{2-} + 16\ H^+ \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 5\ S + 8\ H_2O$$

*b)* $\dfrac{\text{n.º moles } Na_2S}{5} = \dfrac{\text{n.º moles } KMnO_4}{2}$

$$\text{n.º moles } KMnO_4 = \frac{\text{n.º moles } Na_2S \cdot 2}{5} = \frac{0{,}0628 \cdot 2}{5} =$$

$$= 0{,}025 \text{ moles}$$

$$\text{Volumen } KMnO_4 = \frac{\text{n.º moles } KMnO_4}{M\ KMnO_4} = \frac{0{,}025}{0{,}37855} =$$

$$= 6{,}6 \cdot 10^{-2}\ L$$

**31.** PAU **En la reacción de aluminio con ácido clorhídrico se desprende hidrógeno. Se ponen en un matraz 30 g de aluminio del 95 % de pureza y se añaden 100 mL de un ácido clorhídrico comercial de densidad 1,170 g mL$^{-1}$ y del 35 % de pureza en masa. Con estos datos, calcula:**

***a)*** **Cuál es el reactivo limitante.**

***b)*** **El volumen de hidrógeno que se obtendrá a 25 °C y 740 mmHg.**

**Datos: masas atómicas: Al = 27; Cl = 35,5; H = 1; R = 0,082 atm L mol$^{-1}$ K$^{-1}$**

*a)* Ecuación iónica ajustada: $2\ Al + 6\ H^+ \rightarrow 2\ Al^{3+} + 3\ H_2$

$$30\ g\ Al\ impuro = 30\ g \cdot \frac{95}{100} \cdot \frac{1\ mol}{27\ g\ mol^{-1}} =$$

$= 1{,}055$ moles Al puro

100 mL HCl comercial =

$$= 100\ mL \cdot 1{,}17 \frac{g}{mL} \cdot \frac{35}{100} \cdot \frac{1\ mol}{36{,}5\ g \cdot mol^{-1}} =$$

$= 1{,}12$ moles HCl puro.

Reactivo limitante ≡ HCl

*b)* n.º moles $H_2$ = n.º moles HCl puro/2 = 1,12/2 = 0,56 moles

$pV$ = n.º moles $R\ T$; $V\ H_2 = 14{,}05$ L

**32.** PAU **En un vaso que contiene 100 mL de disolución de concentración $10^{-3}$ M del ion $Au^{3+}$ se introduce una placa de cobre metálico.**

***a)*** **Ajusta la reacción redox que se podría producir. Calcula su potencial normal e indica si es espontánea.**

***b)*** **Suponiendo que se reduce todo el $Au^{3+}$ presente, determina la concentración resultante de iones $Cu^{2+}$. Calcula los moles de electrones implicados.**

**Datos: $\mathcal{E}^\circ_{(Au_3^+|Au)} = 1{,}52$ V ; $\mathcal{E}^\circ_{(Cu_2^+|Cu)} = 0{,}34$ V**

*a)* $2\ Au^{3+} + 3\ Cu \rightarrow 2\ Au + 3\ Cu^{2+}$

Oxidación: $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\ e^-$ $\mathcal{E}^0_{ox} = -0{,}34$ V

Reducción: $Au^{3+} + 3\ e^- \rightarrow Au$ $\mathcal{E}^0_{red} = 1{,}52$ V

$\mathcal{E}^0_{reacción} = -0{,}34 + 1{,}52 = +1{,}18$ V (es espontáneo)

*b)* $$\frac{\text{n.º moles } Au^{3+}}{2} = \frac{\text{n.º moles } Cu^{2+}}{3}$$

$$\text{n.º moles } Cu^{2+} = \frac{\text{n.º moles } Au^{3+} \cdot 3}{2} = \frac{V_{Au^{3+}}\ M_{Au^{3+}} \cdot 3}{2} =$$

$= 1{,}5 \cdot 10^{-4}$ moles

Como el volumen de disolución es 0,1 L, $[Cu^{2+}] = 1{,}15 \cdot 10^{-3}$

Moles $e^- = 2 \cdot$ moles $Cu^{2+} = 2 \cdot 1{,}54 \cdot 10^{-4} = 3 \cdot 10^{-4}$ moles

**33.** PAU **El cinc metálico puede reaccionar con los iones hidrógeno oxidándose a cinc (II).**

***a)*** **¿Qué volumen de hidrógeno medido a 700 mm de mercurio y 77 °C se desprenderá, si se disuelven completamente 0,5 moles de cinc?**

***b)*** **Si se realiza la electrolisis de una disolución de cinc (II) aplicando una intensidad de 1,5 amperios durante 2 horas y se depositan en el cátodo 3,66 g de metal, calcula la masa atómica del cinc.**

**Datos: $F = 96\,500$ C eq$^{-1}$; $R = 0{,}082$ atm L mol$^{-1}$ K$^{-1}$**

*a)* Ecuación iónica ajustada $Zn + 2\ H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$

n.º moles Zn = n.º moles $H_2$ = 0,5 moles

$$pV = n^o R\,T; \quad V = \frac{\text{n.º mol } R\,T}{p} =$$

$$= \frac{0{,}5 \cdot 0{,}082 \cdot (77 + 273)}{700/760} = 15{,}58\ L$$

*b)* Aplicando la segunda ley de Faraday:

$$m = \frac{Ma}{n\,F} I\,t;\ Ma = \frac{m\,n\,F}{I\,t} = \frac{3{,}66 \cdot 2 \cdot 96\,500}{1{,}5 \cdot 2 \cdot 3\,600} = 65{,}4\ g$$

**34.** PAU **El ácido sulfúrico reacciona con cobre para dar sulfato de cobre (II), dióxido de azufre y agua.**

***a)*** **Ajusta, por el método de ion-electrón, la reacción molecular.**

***b)*** **¿Qué masa de sulfato de cobre (II) se puede preparar por la acción de 2,94 g de ácido sulfúrico del 96 % de riqueza en masa y densidad 1,84 g/mL sobre cobre en exceso?**

**Datos: Masas atómicas: H = 1; O = 16; S = 32; Cu = 63,5**

*a)* Oxidación $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\ e^-$

Reducción $SO_4^{2-} + 4\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow SO_2 + 2\ H_2O$

Reacción iónica ajustada $SO_4^{2-} + Cu + 4\ H^+ \rightarrow Cu^{2+} + SO_2 + 2\ H_2O$

Reacción molecular ajustada $2\ H_2SO_4 + Cu \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2\ H_2O$

*b)* $$2{,}94\ g\ H_2SO_4\ impuro = 2{,}94\ g \cdot \frac{96}{100} \cdot \frac{1}{98\ g\ mol^{-1}} =$$

$= 0{,}029$ moles $H_2SO_4$ puro

n.º moles $CuSO_4$ = n.º moles $H_2SO_4/2 = 0{,}029/2 = 0{,}0145$ moles

Masa de $CuSO_4$ = n.º moles $CuSO_4 \cdot$ Mm $CuSO_4 = 0{,}0145 \cdot 159{,}5 = 2{,}313$ g

**35.** PAU **Dados los siguientes valores de potenciales normales de reducción, razona si las siguientes reacciones químicas son o no espontáneas en condiciones estándar.**

***a)*** **$Cr\ (s) + Al^{3+} \rightarrow Al\ (s) + Cr^{3+}$**

***b)*** **$2\ Br^- + Cl_2 \rightarrow Br_2 + 2\ Cl^-$**

**Datos: $\mathcal{E}^\circ_{Cr^{3+}/Cr}\ (s) = -0{,}74$ V; $\mathcal{E}^\circ_{Al^{3+}/Al}\ (s) = -0{,}66$ V; $\mathcal{E}^\circ_{Br_2/Br^-} = +1{,}06$ V; $\mathcal{E}^\circ_{Cl_2/Cl^-} = +1{,}36$ V**

**S: a) $\mathcal{E}^\circ_{reacción} = +\ 0{,}09$ V, espontánea**
**b) $\mathcal{E}^\circ_{reacción} = +\ 0{,}30$ V, espontánea**

*a)* $Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3\ e^-$ $\mathscr{E}^0_{ox} = 0{,}74$ V

$Al^{3+} + 3\ e^- \rightarrow Al$ $\mathscr{E}^0_{red} = -0{,}66$ V

$\mathscr{E}^0_{reacción} = 0{,}74 - 0{,}66 = 0{,}08$ V (es espontánea)

*b)* Oxidación: $2Br^- \rightarrow Br_2 + 2\ e^-$ $\mathscr{E}^0_{ox} = -1{,}06$ V

Reducción: $Cl_2 + 2\ e^- \rightarrow 2\ Cl^-$ $\mathscr{E}^0_{red} = +1{,}36$ V

$\mathscr{E}^0_{reacción} = -1{,}06 + 1{,}36 = +0{,}30$ V (es espontáneo)

**36. En una valoración, 31,25 mL de una disolución 0,1 M de $Na_2C_2O_4$ (oxalato de sodio) en medio ácido consumen 17,38 mL de una disolución de $KMnO_4$ de concentración desconocida. Sabiendo que el oxalato pasa a $CO_2$ y el permanganato a $Mn^{2+}$:**

PAU

***a)* Ajusta la ecuación iónica por el método de ion-electrón.**

***b)* Calcula la concentración de la disolución de $KMnO_4$.**

**Datos: masas atómicas: O = 16; K = 39; Mn = 55.**

*a)* Oxidación $C_2O_4^{2-} \rightarrow 2\ CO_2 + 2\ e^-$

Reducción $MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$

Reac. iónica ajustada

$2\ MnO_4^- + 16\ H^+ + 5\ C_2O_4^{2-} \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 10\ CO_2 + 8\ H_2O$

*b)* $5 \cdot$ n.º moles $Na_2C_2O_4 = 2 \cdot$ n.º moles $KMnO_4$

$5 \cdot V\ Na_2C_2O_4 \cdot M\ Na_2C_2O_4 = 2 \cdot V\ KMnO_4 \cdot M\ KMnO_4$

$$M\ KMnO_4 = \frac{5\ V_{oxalato}\ M_{oxal.}}{2\ V_{permanga.}} = \frac{5 \cdot 31{,}25\ \text{mL} \cdot 0{,}1\ \text{mol L}^{-1}}{2 \cdot 17{,}38\ \text{mL}} =$$

$= 0{,}449$ mol $L^{-1}$

**37. Se realiza la electrolisis de una disolución acuosa que contiene $Cu^{2+}$. Calcula:**

***a)* La carga eléctrica necesaria para que se depositen 5 g de Cu en el cátodo. Expresa el resultado en culombios.**

***b)* Qué volumen de $H_2$ (g), medido a 30 °C y 770 mmHg, se obtendría si esa carga eléctrica se emplease para reducir $H^+$(acuoso) en un cátodo.**

**Datos: $R = 0{,}082$ atm L $mol^{-1}$ $K^{-1}$. Masas atómicas: Cu = 63,5; $F = 96\ 500$ C.**

*a)* $Cu^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Cu^0$

$$\text{n.º mol} \cdot \text{n.º e}^- = \frac{Q}{F};$$

$$Q = \frac{\text{n.º g Cu}}{\text{Ma Cu}}\ \text{n.º e}^- \cdot F = \frac{5}{63{,}5} \cdot 2 \cdot 96500 =$$

$= 15\,196{,}8$ c

*b)* $2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$

n.º moles $H_2$ = n.º moles Cu = 0,078

$pV = n.º\ RT;$

$$V = \frac{\text{n.º mol}\ R\ T}{p} = \frac{0{,}078 \cdot 0{,}082 \cdot (30 + 273)}{700/760} = 1{,}913\ \text{L}$$

**38. A través de 3 litros de disolución 0,1 M de nitrato de plata se hace pasar una corriente de 1,15 A durante 6 h.**

PAU

***a)* Determina la masa de plata depositada en el cátodo.**

***b)* Calcula la molaridad del ion plata una vez finalizada la electrolisis, suponiendo que se mantiene el volumen inicial de la disolución.**

**Datos: $F = 96\ 500$ C. Masas atómicas: N = 14; O = 16; Ag = 108.**

*a)* $Ag^+ + 1\ e^- \rightarrow Ag^0$

$$\text{n.º moles} \cdot n = \frac{I\,t}{F};$$

$$\text{n.º moles} = n = \frac{I\,t}{nF} = \frac{1{,}15\ A \cdot (6 \cdot 3600)\ s}{1 \cdot 96500\ \text{c}} =$$

$= 0{,}257$ moles

*b)* $$0{,}257\ \text{mol} \cdot \frac{108\ \text{g}}{\text{mol}} = 27{,}8\ \text{g}$$

| | Volumen | Molaridad $Ag^+$ | N.º moles |
|---|---|---|---|
| Inicial | 3 L | 0,1 | 0,3 |
| Final | 3 L | 0,0143 | 0,3 − 0,257 = 0,043 |

**39. A la vista de los potenciales normales de reducción, razona:**

PAU

***a)* Si se desprenderá hidrógeno cuando se introduce una barra de sodio en una disolución 1 M de ácido clorhídrico.**

***b)* Si se desprenderá hidrógeno cuando se introduce una barra de cobre en una disolución acuosa de ácido clorhídrico 1 M.**

***c)* Si el sodio metálico podrá reducir a los iones Cu (II).**

**Datos: $\mathscr{E}^\circ_{(Na^+|Na)} = -2{,}71$ V; $\mathscr{E}^\circ_{(H^+|H_2)} = 0{,}00$ V; $\mathscr{E}^\circ_{(Cu_2^+|Cu)} = 0{,}34$ V**

*a)* Sí se desprende.

Oxidación: $Na \rightarrow Na^+ + 1\ e^-$ $\mathscr{E}^0_{ox} = +2{,}71$ V

Reducción: $2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$ $\mathscr{E}^0_{red} = +0{,}0$ V

$\mathscr{E}^0_{reacción} = +2{,}71 + 0{,}0 = +2{,}71$ V (es espontáneo)

*b)* No se desprende.

Oxidación: $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\ e^-$ $\mathscr{E}^0_{ox} = -0{,}34$ V

Reducción: $2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$ $\mathscr{E}^0_{red} = +0{,}0$ V

$\mathscr{E}^0_{reacción} = -0{,}34 + 0{,}0 = -0{,}34$ V (no es espontáneo)

*c)* Sí podrá.

Oxidación: $Na \rightarrow Na^+ + 1\ e^-$ $\mathscr{E}^0_{ox} = +2{,}71$ V

Reducción: $Cu^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Cu$ $\mathscr{E}^0_{red} = +0{,}34$ V

$\mathscr{E}^0_{reacción} = +2{,}71 + 0{,}34 = +3{,}05$ V (es espontáneo)

**40. Conociendo los potenciales normales de reducción de los halógenos:**

PAU

***a)* Escribe las siguientes reacciones y determina cuáles serán espontáneas:**

**– Oxidación del ion bromuro por yodo.**

**– Reducción de cloro por ion bromuro.**
**– Oxidación de ioduro con cloro.**

***b)* Justifica cuál es la especie más oxidante y cuál es más reductora.**

**Datos:** $\mathcal{E}^\circ_{(F_2|F^-)} = 2{,}85$ **V;** $\mathcal{E}^\circ_{(Cl_2|Cl^-)} = 1{,}36$ **V;** $\mathcal{E}^\circ_{(Br_2|Br^-)} = 1{,}07$ **V;** $\mathcal{E}^\circ_{(I_2|I^-)} = 0{,}54$ **V.**

*a)* $2\ Br^- + I_2 \rightarrow 2\ I^- + Br_2$

Oxidación: $2\ Br^- \rightarrow Br_2 + 2\ e^-$ $\quad \mathcal{E}^0_{ox} = -1{,}07$ V
Reducción: $I_2 + 2\ e^- \rightarrow 2\ I^-$ $\quad \mathcal{E}^0_{red} = +\ 0{,}54$ V

$\mathcal{E}^0_{reacción} = -1{,}07 + 0{,}54 = -0{,}53$ V (no es espontáneo)

Reducción: $Cl_2 + 2\ e^- \rightarrow 2\ Cl^-$ $\quad \mathcal{E}^0_{red} = 1{,}36$ V
Oxidación: $2\ Br \rightarrow Br_2 + 2\ e^-$ $\quad \mathcal{E}^0_{ox} = -\ 1{,}07$ V

$\mathcal{E}^0_{reacción} = 1{,}36 - 1{,}07 = 0{,}29$ V (es espontáneo)

Oxidación: $2\ I^- \rightarrow I_2 + 2\ e^-$ $\quad \mathcal{E}^0_{ox} = -0{,}54$ V
Reducción: $Cl_2 + 2\ e^- \rightarrow 2\ Cl^-$ $\quad \mathcal{E}^0_{red} = +\ 1{,}36$ V

$\mathcal{E}^0_{reacción} = -0{,}54 + 1{,}36 = 0{,}82$ V (es espontáneo)

*b)* Más oxidante≡más tendencia a reducirse≡potencial de reducción mayor; el $F_2$.

Más reductor≡más tendencia a oxidarse≡potencial de reducción menor, el $I_2$.

**41. Contesta las siguientes preguntas:**
PAU
***a)* ¿Qué cantidad de electricidad es necesaria para que se deposite en el cátodo todo el oro contenido en un litro de disolución 0,1 M de cloruro de oro (III)?**

***b)* ¿Qué volumen de cloro, medido a la presión de 740 mm de mercurio y 25 °C, se desprenderá en el ánodo?**

**Datos:** $F = 96\ 500$ **C;** $R = 0{,}082$ **atm L mol$^{-1}$ K$^{-1}$.**
**Masas atómicas: Cl = 35,5; Au = 197**

*a)* 1 L de disolución 0,1 M contiene 0,1 mol de $AuCl_3$.

$$\text{n.º moles} \cdot \text{n.º}\, e^- = \frac{Q}{F};$$

$$Q = \text{n.º moles} \cdot \text{n.º}\ e^- \cdot F = 0{,}1 \cdot 3 \cdot 96\,500 = 28\,950\ C$$

*b)* n.º moles de $Cl_2$ = n.º moles Au · 3/2 = 0,1 · 3/2 = 0,15 moles

$$p\,V = n^{\circ}\,R\,T;$$

$$V = \frac{\text{n.º mol}\ R\,T}{P} = \frac{0{,}15 \cdot 0{,}082 \cdot (25 + 273)}{740/760} = 3{,}79\ \text{L}$$

**42. Contesta:**
PAU
***a)* ¿Reaccionarán Cu o Mn con una disolución acuosa 1,0 M en HCl? En caso afirmativo, escribe la reacción e indica el oxidante, el reductor, la especie que se oxida y la que se reduce. ¿Qué voltaje proporcionará la pila?**

***b)* Dibuja y etiqueta la pila anterior describiendo adecuadamente el proceso que tiene lugar.**

**Datos:** $\mathcal{E}^\circ$**(V):** $Mn^{2+}|Mn = -1{,}18$; $H^+|H = 0$; $Cu^{2+}|Cu = +0{,}34$

*a)* Caso del Cu

Oxidación: $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\ e^-$ $\quad \mathcal{E}^0_{ox} = -0{,}34$ V
Reducción: $2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$ $\quad \mathcal{E}^0_{red} = +0{,}0$ V

$\mathcal{E}^0_{reacción} = -0{,}34 + 0{,}0 = -0{,}34$ V (no es espontáneo)

El Cu no reacciona con HCl.

Caso del Mn

Oxidación: $Mn \rightarrow Mn^{2+} + 2\ e^-$ $\quad \mathcal{E}^0_{ox} = +1{,}18$ V
Reducción: $2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$ $\quad \mathcal{E}^0_{red} = +0{,}0$ V

$\mathcal{E}^0_{reacción} = +1{,}18 + 0{,}0 = +1{,}18$ V (es espontáneo)

El Mn sí reacciona con el HCl. El potencial de la pila es 1,18 V.

El $H^+$ es el que se reduce y es el oxidante. El Mn es el que se oxida y es reductor.

*b)* Véase la teoría.

## ¿Cómo quiere las pilas: normales o alcalinas? Cuestiones

**1. ¿Por qué se sulfataban las pilas antiguas Leclanché?**

***a)* Porque se construían con Zn de baja calidad.**

***b)* Porque el ánodo de Zn se oxidaba por los protones que se liberaban en la hidrólisis del cloruro amónico.**

***c)* Solo se sulfataban si se usaban mucho.**

***d)* Ninguna de las anteriores.**

La respuesta correcta es la *b)*.

**2. ¿Cuál es la diferencia fundamental entre las pilas normales (Leclanché) y las alcalinas?**

***a)* Que las pilas normales tienen el ánodo de Zn, y las alcalinas de Hg.**

***b)* Que en las pilas normales el cátodo es de grafito, y en las alcalinas de hidrógeno.**

***c)* Que en las pilas alcalinas se sustituye el $NH_4Cl$ por hidróxido sódico o potásico.**

***d)* Que en las normales el $MnO_2$ se reduce a $Mn_2O_3$ y en las alcalinas lo hace a Mn metálico.**

La respuesta correcta es la *c)*.

## Actividades

**1. Explica por qué se oxidan con tanta facilidad los elementos alcalinos.**

Los metales alcalinos, por tener un electrón en la capa de valencia, pueden ceder este fácilmente —su potencial de ionización es bajo—, convirtiéndose en iones positivos y reaccionando así con el oxígeno que toma dicho electrón.

**2. Clasifica y comenta la reacción de los metales alcalinos con el agua, basándote en su gran capacidad de oxidación.**

La reacción esquematizada es: $2\ Me + 2\ H_2O \rightarrow 2\ MeOH + H_2\uparrow$

En ella el metal se oxida mientras que los hidrógenos del agua se reducen pasando a ser hidrógeno molecular. Se trata de un proceso redox.

**3. ¿Por qué los elementos alcalinotérreos son menos activos que los alcalinos?**

Porque deben perder dos electrones para combinarse eficazmente con otros elementos, y para eso se necesita un mayor aporte energético que para perder uno solo, como les pasa a los alcalinos; de ahí su menor reactividad.

**4. Algunas piedras preciosas derivan del mineral corindón, que contiene $Al_2O_3$; consulta en algún libro especializado y/o en Internet, y comenta cuáles son las características estructurales que las diferencian de dicho mineral.**

Se refiere a las trazas de metales que llevan como impurezas y que les confieren características especiales. Por ejemplo, el zafiro contiene hierro y titanio, el rubí contiene óxido de cromo, etcétera.

**5. Busca información por tu cuenta y explica la utilidad que tiene el isótopo radiactivo $^{14}C$.**

Sirve para la datación de restos arqueológicos.

**6. Justifica los estados de oxidación +1 y +5 para el fósforo.** PAU

La estructura electrónica del fósforo es: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$.

El estado de oxidación +1 deja estructura estable de orbitales semillenos: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1\ 3p^3$.

El estado de oxidación +5 deja estructura estable de última capa llena: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$.

**7. Justifica el estado de oxidación +2 del oxígeno al enfrentarse con el flúor.**

El flúor es el elemento más electronegativo, por lo que puede retirar los 2 electrones que necesita el oxígeno para obtener estructura estable de orbitales semillenos: $1s^2\ 2s^1\ 2p^3$.

**8. Explica a qué se deberá el paso de estado físico de los halógenos de gas a líquido y luego a sólido al ir bajando en el grupo.** PAU

El paso de los halógenos de gases ($F_2$, $Cl_2$) a líquidos ($Br_2$) y posteriormente a sólidos ($I_2$) se debe al aumento de masa molecular también en esta línea, puesto que estas sustancias están formadas por moléculas apolares que para conseguir cambiar de estado físico deben recibir suficiente energía cinética, la cual aumenta según lo hace la masa del compuesto.

**9. A partir de las masas del deuterio ($3{,}34 \cdot 10^{-27}$ kg), tritio ($5{,}01 \cdot 10^{-27}$ kg) y de la partícula $\alpha$ ($6{,}64 \cdot 10^{-27}$ kg), determina la energía que se desprende en el proceso de fusión nuclear a causa del defecto másico que en él se produce.**

La reacción que tiene lugar es:

$$^{2}_{1}H + ^{3}_{1}H \rightarrow ^{4}_{2}He + ^{0}_{1}n + \text{Energía}$$

Masas reaccionantes:

$$3{,}34 \cdot 10^{-27}\ \text{kg} + 5{,}01 \cdot 10^{-27}\ \text{kg} = 8{,}35 \cdot 10^{-27}\ \text{kg}$$

Masas obtenidas:

$$6{,}64 \cdot 10^{-27}\ \text{kg} + 1{,}675 \cdot 10^{-27}\ \text{kg} = 8{,}315 \cdot 10^{-27}\ \text{kg}$$

Defecto másico:

$$8{,}35 \cdot 10^{-27}\ \text{kg} - 8{,}315 \cdot 10^{-27}\ \text{kg} = 0{,}035 \cdot 10^{-27}\ \text{kg}$$

Energía equivalente:

$$E = mc^2 = 0{,}035 \cdot 10^{-27}\ \text{kg} \cdot (3 \cdot 10^8)^2\ \text{m s}^{-1} = 3{,}2 \cdot 10^{-12}\ \text{J} =$$

$$= 19{,}7\ \text{MeV}$$

**10. Como sabes, el amoniaco es soluble en agua y, sin embargo, el yodo no lo es. Explica el motivo de esta diferencia.**

Se trata de moléculas que presentan polos debido a la dispar electronegatividad entre el nitrógeno y el hidrógeno. Esto permite que se produzcan interacciones con los dipolos del agua por medio de las llamadas fuerzas de Van der Waals y, por tanto, la consiguiente solvatación y solubilización de dichas moléculas. Esto no se produce con las moléculas de yodo.

**11. ¿Cuál de los cuatro haluros de hidrógeno tendrá mayor carácter iónico?** PAU

El carácter iónico viene dado en relación con el valor del momento dipolar. En la Unidad del enlace se explica cómo calcularlo. Al hacerlo se observa que el mayor carácter iónico corresponde al fluoruro de hidrógeno.

**12. Tenemos dos disoluciones: una de HF (aq) ($K_a = 6{,}7 \cdot 10^{-4}$) y otra de HI (aq) ($K_a = 1{,}7 \cdot 10^{-2}$). Si la concentración de los dos ácidos es la misma, ¿cuál de los dos ácidos es más débil?** PAU

La $K_a$ del HF (ac) vale $6{,}7 \cdot 10^{-4}$ y la del HI (ac) es $1{,}7 \cdot 10^{-2}$. Dado que el valor de $K_a$ viene dado por:

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

y dado que las concentraciones iniciales de ácido son las mismas, como $K_a$ (HF) < $K_a$ (HI) significa que la disociación del primero es menor que la del segundo, por tanto, a menor disociación menor fortaleza del ácido, así que el HF es más débil que el HI.

**13. Justifica con cuál de las dos especies químicas de cada apartado reaccionará el HF (aq) en mayor medida. Escribe las reacciones correspondientes:**

PAU

***a)*** **$Cl^-$ o NaOH**

***b)*** **$Mg(OH)_2$ o $H_2O$**

***c)*** **$CH_3—COOH$ o $CH_3—COO^-$**

**Datos: $K_a$ (HF) $= 6{,}7 \cdot 10^{-4}$ ; $K_a$ (HAc) $= 1{,}85 \cdot 10^{-5}$**

El HF es un ácido débil ($K_a = 6{,}7 \cdot 10^{-4}$), por lo que reaccionará preferentemente con sustancias básicas. En disolución acuosa mantiene el equilibrio $HF \rightleftarrows F^- + H_3O^+$.

*a)* Si se le intenta hacer reaccionar con $Cl^-$, que es el anión correspondiente a un ácido fuerte sin tendencia a tomar el ion hidronio, o con NaOH, que es una base fuerte, la reacción preferente será con esta última:

$$HF + NaOH \rightarrow Na^+(ac) + F^-(ac) + H_2O$$

*b)* Si se le intenta hacer reaccionar con $Mg(OH)_2$ o con $H_2O$, la preferencia será con el primero dada su condición de base fuerte:

$$HF + Mg(OH)_2 \rightarrow Mg^{2+}(ac) + F^-(ac) + H_2O$$

*c)* En cuanto a su posible reacción con el ácido acético ($CH_3—COOH$) o con el ion acetato ($CH_3—COO^-$), que mantienen el equilibrio $CH_3—COOH\ (ac) \rightleftarrows CH_3—COO^-\ (ac) + H_3O^+$ de forma más débil que el HF puesto que la $K_a$ del ácido acético es menor, y dado que el ion acetato tiene propiedades básicas, por tanto este reaccionará con mayor facilidad con el HF.

El equilibrio $HF + CH_3—COO^- \rightleftarrows F^- + CH_3—COOH$ está desplazado hacia la derecha.

**14. Indica el número de oxidación del nitrógeno en las siguientes moléculas: $N_2$; NO; $N_2O$; $N_2O_4$.**

PAU

Números de oxidación:

$$N_2 \rightarrow 0;\ NO \rightarrow +2;\ N_2O \rightarrow +1;\ N_2O_4 \rightarrow +4$$

**15. Sabemos que las especies químicas NO, $O_2$ y $NO_2$ se encuentran en equilibrio gaseoso a determinada temperatura, según la siguiente reacción:**

PAU

$$2\ NO\ (g) + O_2\ (g) \rightleftarrows 2\ NO_2\ (g) \qquad \Delta H < 0$$

**Justifica en qué sentido se desplazará el equilibrio cuando:**

***a)*** **Se eleva la temperatura.**

***b)*** **Se retira parte del $O_2$.**

***c)*** **Se añade un catalizador.**

*a)* El equilibrio se desplazará hacia los reactivos.

*b)* El equilibrio se desplazará hacia los reactivos.

*c)* No afecta al equilibrio, simplemente se alcanza en menor tiempo.

**16. Vamos a llevar a cabo la deshidratación de sacarosa con ácido sulfúrico. Coloca un poco de sacarosa (el azúcar que habitualmente consumimos) en una cápsula de porcelana y echa un poco de agua para que se disuelva ligeramente; añade después ácido sulfúrico muy despacio y con cuidado, removiendo suavemente al mismo tiempo. Observarás que se forma un depósito color café que, poco a poco, se hace totalmente negro como el carbón. ¿Qué información adicional puedes sacar de este proceso?**

Esta es una actividad experimental. Se trata de una reacción exotérmica, porque se comprueba cómo se calienta el recipiente a medida que se desarrolla el proceso.

## Cuestiones y problemas

**1. La estricnina es un potente veneno que se ha usado como raticida, cuya fórmula es $C_{21}H_{22}N_2O_2$. Para 1 g de estricnina, calcula:**

PAU

***a)*** **El número de moles de carbono.**

***b)*** **El número de moléculas de estricnina.**

***c)*** **El número de átomos de nitrógeno.**

**(Masas atómicas: C = 12 ; N = 14 ; O = 16.)**

La masa del mol de estricnina ($C_{21}H_{22}N_2O_2$) es 334 g.

*a)* $1\ g\ estricnina \cdot \dfrac{1\ mol\ estricnina}{334\ g\ estricnina} \cdot \dfrac{21\ moles\ de\ C}{1\ mol\ estricnina} =$

$= 0{,}06\ mol\ de\ C$

*b)* $1\ g\ estricnina \cdot \dfrac{1\ mol\ estricnina}{334\ g\ estricnina} \cdot$

$\cdot \dfrac{6{,}022 \cdot 10^{23}\ moléculas\ estricnina}{1\ mol\ estricnina} = 1{,}8 \cdot 10^{21}\ moléculas\ estricnina$

*c)* $1\ g\ estricnina \cdot \dfrac{1\ mol\ estrinina}{334\ g\ estricnina} \cdot \dfrac{2\ moles\ nitrógeno}{1\ mol\ estricnina} \cdot$

$\dfrac{6{,}022 \cdot 10^{23}\ átomos\ nitrógeno}{1\ mol\ de\ nitrógeno} = 3{,}6 \cdot 10^{21}\ átomos\ nitrógeno$

**2. Una muestra de un sulfuro de hierro de 12,1 g contiene 5,6 g de azufre. ¿Cuál es la fórmula de dicho compuesto? (Datos: masas atómicas S = 32; Fe = 55,8.)**

PAU

Masa de Fe = 12,1 g − 5,6 g = 6,5 g

$$\text{Moles de átomos de Fe} = \frac{6{,}5\ g}{55{,}8} = 0{,}117$$

$$\text{moles de átomos de S} = \frac{5{,}6\ g}{32\ g} = 0{,}175$$

$$\text{Relación: } \frac{\text{número átomos S}}{\text{número átomos Fe}} = \frac{0{,}175}{0{,}117} = \frac{3}{2} \rightarrow Fe_2S_3$$

**3. Al analizar la clorofila, se comprueba que contiene un 2,7 % de magnesio. Calcula cuántos moles de magnesio habrá en 2 g de clorofila. (Dato: masa atómica Mg = 24,3.)**

PAU

El número de átomos de magnesio se calcula así:

$$2\ g\ clorofila \cdot \frac{2{,}7\ g\ Mg}{100\ g\ clorofila} \cdot \frac{1\ mol\ Mg}{24{,}31\ g\ Mg} =$$

$= 2{,}2 \cdot 10^{-3}$ moles de Mg

**4. Calcula la cantidad de óxido de plata que puede reducirse por el hidrógeno que se desprende al atacar 20 g de cinc con ácido sulfúrico. (Datos: masas atómicas Zn = 65,4; Ag = = 107,8; O = 16.)** PAU

Las reacciones que tienen lugar son:

$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$$
$$Ag_2O + H_2 \rightarrow 2\ Ag + H_2O$$

Aplicando las relaciones estequiométricas existentes en las reacciones se tiene:

$$20\ g\ Zn \cdot \frac{1\ mol\ Zn}{65,4\ g\ Zn} \cdot \frac{1\ mol\ H_2}{1\ mol\ Zn} \cdot \frac{1\ mol\ Ag_2O}{1\ mol\ H_2} \cdot \frac{231,6\ g\ Ag_2O}{1\ mol\ Ag_2O} =$$

$= 71$ g de $Ag_2O$

**5. Explica el carácter ácido-base que presentarán en medio acuoso los siguientes óxidos: óxido de sodio, óxido de calcio, pentaóxido de difósforo y monóxido de dicloro.** PAU

$Na_2O$.....básico; $CaO$.....básico; $P_2O_5$.....ácido; $Cl_2O$.....ácido.

**6. Sabiendo que se emplearon 18 mL de una disolución 0,15 M de ácido clorhídrico para neutralizar 0,15 g de sosa comercial, ¿podrías indicar la pureza de la sosa analizada? (Datos: masas atómicas Na = 23; O = 16.)**

La reacción que tiene lugar es: $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$

$$18 \cdot 10^{-3}\ L\ dis.\ HCl \cdot \frac{0,15\ moles\ HCl}{1\ L\ dis.\ HCl} \cdot \frac{1\ mol\ NaOH}{1\ mol\ HCl} \cdot$$

$$\cdot \frac{40\ g\ NaOH}{1\ mol\ NaOH} = 0,11\ g\ de\ NaOH$$

La pureza de la sosa comercial será, por tanto:

$$\frac{0,11\ g\ NaOH}{0,15\ g\ NaOH_{comercial}} \cdot 100 = 73,3\ \%\ de\ pureza$$

**7. Calcula la molaridad de una disolución preparada mezclando 50 mL de $H_2SO_4$ 0,136 M con:** PAU

***a)* 70 mL de $H_2O$.**

***b)* 90 mL de $H_2SO_4$ 0,068 M.**

*a)* En 50 mL de $H_2SO_4$ 0,136 M hay n.º moles = $M$

$MV = 0,136\ M \cdot 0,050\ L = 6,8 \cdot 10^{-3}$ moles de $H_2SO_4$

$$M' = \frac{6,8 \cdot 10^{-3}\ mol}{0,120\ L} = 0,057\ M$$

*b)* En 90 mL de $H_2SO_4$ 0,068 M hay nº moles =

$= MV = 0,068\ M \cdot 0,090\ L = 6,1 \cdot 10^{-3}$ moles de $H_2SO_4$

N.º total moles $= 6,8 \cdot 10^{-3}$ moles $+ 6,1 \cdot 10^{-3}$ moles $=$ $= 12,9 \cdot 10^{-3}$ moles de $H_2SO_4$

$V$ total = 50 mL + 90 mL = 140 mL

$$M'' = \frac{12,9 \cdot 10^{-3}\ mol}{0,14\ L} = 0,092\ M$$

**8. De los siguientes óxidos: CaO, $Na_2O$, $B_2O_3$, $Al_2O_3$, $SO_3$, $I_2O_7$, $K_2O$, indica cuáles son básicos, cuáles ácidos y cuáles anfóteros.** PAU

Óxidos básicos: CaO, $Na_2O$ y $K_2O$; óxidos ácidos: $SO_3$, $I_2O_7$ y $B_2O_3$; óxido anfótero: $Al_2O_3$.

**9. Se hacen pasar 60 litros de aire en c. n. a través de una disolución que contiene hidróxido de bario, y se observa que se forman 0,21 g de carbonato de bario [trioxocarbonato (IV) de bario]. A partir de estos datos, calcula el porcentaje en volumen de dióxido de carbono que contiene el aire. (Datos: masas atómicas Ba = 137,3; O = 16; C = 12.)**

La reacción que tiene lugar es:

$$CO_2 + Ba\ (OH)_2\ \ BaCO_3 + H_2O$$

El volumen de dióxido de carbono que produjo la reacción puede calcularse así:

$$0,21\ g\ Ba\ CO_3 \cdot \frac{1\ mol\ BaCO_3}{197,34\ g\ BaCO_3} \cdot \frac{1\ mol\ CO_2}{1\ mol\ BaCO_3} \cdot \frac{22,4\ L\ CO_2}{1\ mol\ CO_2} =$$

$= 2,4 \cdot 10^{-2}$ L de $CO_2$

El tanto por ciento de dióxido de carbono en el aire será:

$$\frac{2,4 \cdot 10^{-2}\ L\ CO_2}{60\ L\ aire} \cdot 100 = 0,04\ \%$$

**10. Dados los siguientes compuestos del nitrógeno: óxido de nitrógeno, dióxido de nitrógeno, ácido nítrico, ácido nitroso y amoniaco, indica cuáles pueden actuar como oxidantes, cuáles como reductores y cuáles en ambas formas.** PAU

- Óxido de nitrógeno (NO) ⇒ El nitrógeno tiene número de oxidación +2, por lo que puede actuar como oxidante y como reductor.
- Dióxido de nitrógeno ($NO_2$) ⇒ El nitrógeno tiene número de oxidación +4, por lo que puede actuar como oxidante y como reductor.
- Ácido nítrico ($HNO_3$) ⇒ El nitrógeno tiene número de oxidación +5, por lo que puede actuar solo como oxidante.
- Ácido nitroso ($HNO_2$) ⇒ El nitrógeno tiene número de oxidación +3, por lo que puede actuar como oxidante y como reductor.
- Amoniaco ⇒ El nitrógeno tiene número de oxidación −3, por lo que puede actuar solo como reductor.

**11. Calcula la cantidad necesaria de sulfato de cobre (II) pentahidratado [tetraoxosulfato (VI) de cobre (II) pentahidratado], del 80 % de pureza, para reaccionar con 20,0 g de cinc. (Datos: masas atómicas O = 16; S = 32; Cu = 63,5; Zn = 65,4.)**

$$CuSO_4 \cdot 5\ H_2O + Zn \rightarrow Cu + ZnSO_4 + 5\ H_2O$$

$$20\ g\ Zn \cdot \frac{1\ mol\ Zn}{65,4\ g\ Zn} \cdot \frac{1\ mol\ CuSO_4 \cdot 5\ H_2O}{1\ mol\ Zn} \cdot$$

$$\cdot \frac{249,5\ g\ CuSO_4 \cdot 5\ H_2O}{1\ mol\ CuSO_4 \cdot 5\ H_2O} \cdot \frac{100\ g\ muestra}{80\ g\ CuSO_4 \cdot 5\ H_2O} =$$

$= 95,4$ g muestra de $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$

**12.** PAU **El acetileno ($C_2H_2$) reacciona con oxígeno desprendiendo gran cantidad de energía. Si partimos de una bombona con 4 kg de acetileno y otra con 5 kg de oxígeno, ¿cuál se agotará antes? ¿Qué cantidad quedará sin reaccionar de la sustancia sobrante? (Datos: masas atómicas C = 12; O = 16.)**

$$C_2H_2 + 5/2\ O_2 \rightarrow 2\ CO_2 + H_2O$$

Primero veamos cuál de los dos es el limitante:

$$4 \cdot 10^3\ g\ C_2H_2 \cdot \frac{1\ mol\ C_2H_2}{26\ g\ C_2H_2} \cdot \frac{3\ moles\ O_2}{1\ mol\ C_2H_2} \cdot \frac{32\ g\ O_2}{1\ mol\ O_2} =$$
$$= 14{,}8 \cdot 10^3\ g\ O_2$$

El acetileno está en exceso, luego el limitante es el oxígeno que se agotará antes.

$$5 \cdot 10^3\ g\ O_2 \cdot \frac{1\ mol\ O_2}{32\ g\ O_2} \cdot \frac{1\ mol\ C_2H_2}{2{,}5\ mol\ O_2} \cdot \frac{26\ g\ C_2H_2}{1\ mol\ C_2H_2} =$$
$$= 1{,}6 \cdot 10^3\ g\ C_2H_2$$

Quedarán sin reaccionar: 4 kg − 1,6 kg = 2,4 kg de acetileno.

**13.** PAU **Al quemar 10 g de un carbón se obtienen 16,4 L de $CO_2$ medidos a 18 °C y 1 atm de presión. Calcula la riqueza de carbono en este carbón. (Datos: masa atómica C = 12.)**

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

$p\,V = n\,R\,T \Rightarrow 1\ atm \cdot 16{,}4\ L = n \cdot 0{,}082\ atm\ L\ K^{-1}\ mol^{-1} \cdot 291\ K \rightarrow$
$\rightarrow n = 0{,}69\ mol\ CO_2$

$$0{,}69\ mol\ CO_2 \cdot \frac{1\ mol\ C}{1\ mol\ CO_2} \cdot \frac{12\ g\ C}{1\ mol\ C} = 8{,}3\ g\ C$$

Riqueza de carbono en muestra de carbón:

$$\frac{8{,}3\ g\ C}{10\ g\ muestra} \cdot 100 = 83\,\%\ de\ carbono$$

**14.** PAU **Se tratan 2,7 g de aluminio con una disolución de ácido sulfúrico [ácido tetraoxosulfúrico (VI)] 0,8 M. Calcula el volumen necesario de la disolución sulfúrica y el hidrógeno que se liberará, medido a 17 °C y 0,9 atm de presión. (Datos: masas atómicas Al = 27; S = 32; O = 16.)**

La reacción es: $2\ Al + 3\ H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3\ H_2$

$$2{,}7\ g\ Al \cdot \frac{1\ mol\ Al}{27\ g\ Al} \cdot \frac{3\ moles\ H_2SO_4}{2\ moles\ Al} \cdot \frac{1\ L\ dis.\ H_2SO_4}{0{,}8\ mol\ H_2SO_4} =$$
$$= 0{,}2\ L\ dis.\ H_2SO_4$$

$$2{,}7\ g\ Al \cdot \frac{1\ mol\ Al}{27\ g\ Al} \cdot \frac{3\ mol\ H_2}{2\ mol\ Al} = 0{,}15\ mol\ H_2$$

$pV = nRT \rightarrow 0{,}9\ atm \cdot V = 0{,}15\ mol \cdot 0{,}082\ atm\ L\ K^{-1}\ mol^{-1} \cdot 290\ K \rightarrow$
$\rightarrow V = 4{,}0\ L\ de\ H_2$

**15.** PAU **¿Qué cantidad de pirita ($FeS_2$), del 80 % de riqueza, se necesita para obtener 100 kg de ácido sulfúrico por el método de las cámaras de plomo? (Datos: masas atómicas O = 16; S = 32; Fe = 55,8.)**

Las reacciones que tienen lugar son:

$2\ FeS_2 + 11/2\ O_2 \rightarrow 4\ SO_2 + Fe_2O_3$ y
$2\ SO_2 + O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ H_2SO_4$

Con lo que, estequiométricamente, podemos escribir:

$$10^5\ g\ H_2SO_4 \cdot \frac{1\ mol\ H_2SO_4}{98\ g\ H_2SO_4} \cdot \frac{2\ moles\ SO_2}{2\ moles\ H_2SO_4} \cdot \frac{2\ moles\ FeS_2}{4\ moles\ SO_2} \cdot$$
$$\cdot \frac{120\ g\ FeS_2}{1\ mol\ FeS_2} \cdot \frac{100\ g\ pirita}{80\ g\ FeS_2} = 76\,530{,}6\ g\ de\ pirita,$$

es decir, 76,5 kg de pirita.

## Para profundizar

**16.** PAU **33,00 mg de un compuesto desconocido dan un análisis elemental de 21,60 mg de carbono, 3,00 mg de hidrógeno y 8,40 mg de nitrógeno.**

***a)*** **Calcula su fórmula empírica.**

***b)*** **Calcula su fórmula molecular sabiendo que si se vaporizan 11,0 mg del compuesto ocupan 2,53 mL medidos a 27 °C y 740 mmHg.**

*a)*
$$\%C = \left(\frac{21{,}6\ mg}{33{,}0\ mg}\right) \cdot 100 = 65{,}45\,\%$$

$$\%H = \left(\frac{3{,}0\ mg}{33{,}0\ mg}\right) \cdot 100 = 9{,}10\,\%$$

$$\%N = \left(\frac{8{,}40\ mg}{33{,}0\ mg}\right) \cdot 100 = 25{,}45\,\%$$

$$Moles\ de\ C = \frac{65{,}45}{12} = 5{,}45\ moles$$

$$Moles\ de\ H = \frac{9{,}10}{1} = 9{,}1\ moles$$

$$Moles\ de\ N = \frac{25{,}45}{14} = 1{,}82\ moles$$

La relación entre los átomos presentes es:

$$\frac{moles\ C}{moles\ H} = \frac{5{,}45}{9{,}1} = \frac{3}{5};\quad \frac{moles\ N}{moles\ H} = \frac{1{,}82}{9{,}1} = \frac{1}{5}$$

Por tanto, la fórmula empírica será: $(C_3H_5N)_n$

*b)* Calculamos la masa del mol:

$$pV = (m/mol)\ R\ T \Rightarrow \frac{740\ mmHg}{760\ mmHg} \cdot 2{,}53 \cdot 10^{-3}\ L =$$
$$= \frac{11 \cdot 10^{-3}\ g}{Mol} \cdot 0{,}082\ atm\ L\ K^{-1}\ mol^{-1} \cdot 300\ K$$

de donde:
Mol = 109,8 g
De la fórmula empírica:
$Mol = (12 \cdot 3 + 1 \cdot 5 + 14 \cdot 1)n = 109{,}8 \Rightarrow n = 2$
Fórmula molecular: $C_6H_{10}N_2$

**17. Se hace reaccionar amoniaco con oxígeno según el siguiente proceso:** PAU

$$4\ NH_3\ (g) + 5\ O_2\ (g) \rightarrow 4\ NO\ (g) + 6\ H_2O\ (g)$$

**Calcula las moléculas de agua que se formarán si se parte de 15 litros de amoniaco y 15 litros de oxígeno en c. n.**

La reacción que tiene lugar es:

$$4\ NH_3\ (g) + 5\ O_2\ (g) \rightarrow 4\ NO\ (g) + 6\ H_2O\ (g)$$

$$15\ L\ NH_3 \cdot \frac{1\ mol\ NH_3}{22{,}4\ L\ NH_3} \cdot \frac{5\ moles\ O_2}{4\ moles\ NH_3} \cdot \frac{22{,}4\ litros\ O_2}{1\ mol\ O_2} =$$

$= 18{,}8\ L$ de $O_2$

Como no tenemos 18,8 litros de $O_2$, significa que sobrará $NH_3$ y, por tanto, el oxígeno es el reactivo limitante. A partir de ahora, nuestros cálculos estequiométricos se realizarán con esta sustancia.

Vamos a calcular la cantidad de agua que se obtendrá:

$$15\ L\ de\ O_2 \cdot \frac{1\ mol\ O_2}{22{,}4\ L\ O_2} \cdot \frac{6\ moles\ H_2O}{5\ moles\ O_2} = 0{,}8\ moles\ de\ H_2O$$

Número de moléculas de agua:

$$0{,}8\ moles \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23}\ mol^{-1} = 4{,}8 \cdot 10^{23}\ moléculas\ de\ H_2O$$

**18. Una muestra de 0,596 g de un compuesto gaseoso puro constituido exclusivamente por boro e hidrógeno ocupa un volumen de 484 cm³ en condiciones normales. Cuando la muestra se quema con oxígeno en exceso, todo el hidrógeno pasa a formar 1,17 g de agua, y todo el boro se encuentra en forma de óxido de boro. Obtén la fórmula del hidruro de boro inicial. (Dato: masa atómica del B = 10,8.)** PAU

Mol del hidruro de boro:

$1\ atm \cdot 0{,}484\ L = (0{,}596\ g/mol) \cdot 0{,}082\ atm\ L\ K^{-1}\ mol^{-1} \cdot 273\ K$,

de donde mol = 27,6 g

$$1{,}17\ g\ H_2O \cdot \frac{1\ mol\ H_2O}{18\ g\ H_2O} \cdot \frac{2\ g\ H}{1\ mol\ H_2O} = 0{,}13\ g\ de\ H$$

$$masa\ de\ boro = 0{,}596\ g - 0{,}13\ g = 0{,}47\ g$$

$$\frac{0{,}47\ g\ B}{10{,}8\ g\ B} = 0{,}044; \quad \frac{0{,}13\ g\ H}{1\ g\ H} = 0{,}13 \rightarrow$$

$$\rightarrow \frac{número\ átomos\ B}{número\ átomos\ H} = \frac{0{,}044}{0{,}13} = \frac{1}{3} \rightarrow (BH_3)_n$$

Mol del hidruro $= (10{,}8 \cdot 1 + 1 \cdot 3)\ n = 27{,}6 \rightarrow n = 2$

Fórmula $B_2H_6$

**19. ¿Cuál es la composición de la mezcla de gases que resulta al hacer reaccionar 2,0 litros de nitrógeno con 5,0 litros de hidrógeno para obtener amoniaco?** PAU

La reacción ajustada que tiene lugar es:

$$3\ H_2\ (g) + N_2\ (g) \rightarrow 2\ NH_3\ (g)$$

Uno de ellos, el $N_2$, está en exceso:

$$5\ L\ H_2 \cdot \frac{1\ L\ de\ N_2}{3\ L\ de\ H_2} = 1{,}67\ L\ de\ N_2\ reaccionarán.$$

La cantidad que sobrará será: $2\ L - 1{,}67\ L = 0{,}33\ L$ de $N_2$

La cantidad de amoniaco obtenida será:

$$5\ L\ H_2 \cdot \frac{2\ L\ de\ NH_3}{3\ L\ de\ H_2} = 3{,}3\ L\ de\ NH_3$$

Por tanto, la cantidad total de gases obtenida será:

$$0{,}33\ L + 3{,}3\ L = 3{,}63\ L$$

La composición de la mezcla: Nitrógeno: $\frac{0{,}33\ L}{3{,}63\ L} \cdot 100 = 9\,\%$

Amoniaco: $\frac{3{,}3\ L}{3{,}63\ L} \cdot 100 = 91\,\%$

**20. Para conocer el contenido de carbonato de calcio de un suelo, se pesan 0,5 g del mismo y se tratan con ácido clorhídrico 2 M, obteniéndose 44,8 mL de $CO_2$ (medidos en c. n.), cloruro cálcico y agua. Calcula:** PAU

***a)*** **El volumen de la disolución ácida necesario para la reacción.**

***b)*** **El porcentaje de carbonato cálcico del suelo. (Datos: masas atómicas C = 12; O = 16; Ca = 40.)**

La reacción que tiene lugar es:

$$CaCO_3 + 2\ HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

Aplicamos factores de conversión a la reacción ajustada:

*a)* $$44 \cdot 10^{-3}\ L\ CO_2 \cdot \frac{1\ mol\ CO_2}{22{,}4\ L\ CO_2} \cdot \frac{2\ moles\ HCl}{1\ mol\ CO_2} \cdot \frac{1\ L\ dis.\ HCl}{2\ moles\ HCl} =$$

$= 2 \cdot 10^{-3}\ L$ dis. HCl

*b)* $$44 \cdot 10^{-3}\ L\ CO_2 \cdot \frac{1\ mol\ CO_2}{22{,}4\ L\ CO_2} \cdot \frac{1\ mol\ CaCO_3}{1\ mol\ CO_2} \cdot \frac{100\ g\ CaCO_3}{1\ mol\ CaCO_3} =$$

$= 0{,}2\ g\ CaCO_3$

Por tanto, en la muestra analizada habrá:

$$\frac{0{,}2\ g\ CaCO_3}{0{,}5 g\ muestra} \cdot 100 = 40\,\%\ de\ CaCO_3$$

**21. A 0 °C y 1 atm de presión se tiene, contenida en un recipiente, una mezcla de butano ($C_4H_{10}$) y propano ($C_3H_8$) del 88 % de butano en masa.**

**Calcula la composición volumétrica de esta mezcla gaseosa. (Datos: masas atómicas C = 12; H = 1.)**

**S: 84,8 % de butano y 15,2 % de propano**

Vamos a calcular primero los litros que hay de cada uno en dicha mezcla:

$$88\ g\ C_4H_{10} \cdot \frac{1\ mol\ C_4H_{10}}{58\ g\ C_4H_{10}} \cdot \frac{22{,}4\ L\ C_4H_{10}}{1\ mol\ C_4H_{10}} = 34{,}0\ L\ de\ C_4H_{10}$$

$$12\ g\ C_3H_8 \cdot \frac{1\ mol\ C_3H_8}{44\ g\ C_3H_8} \cdot \frac{22{,}4\ L\ C_3H_8}{1\ mol\ C_3H_8} = 6{,}1\ L\ de\ C_3H_8$$

Así que el volumen total de la mezcla será:

$$34{,}0\ \text{L} + 6{,}1\ \text{L} = 40{,}1\ \text{L}$$

Por tanto, la composición volumétrica será:

$$\%\ \text{de}\ C_4H_{10} = \frac{34{,}0\ \text{L}\ C_4H_{10}}{40{,}1\ \text{L totales}} \cdot 100 = 84{,}8\ \%;$$

$$\%\ \text{de}\ C_3H_8 = \frac{6{,}1\ \text{L}\ C_3H_8}{40{,}1\ \text{L totales}} \cdot 100 = 15{,}2\ \%$$

**22. En un recipiente de hierro de 5 L se introduce aire hasta conseguir una presión interior de 0,100 atm a temperatura de 239 °C. Si se considera que todo el oxígeno reacciona y que el único proceso posible es la oxidación del hierro a óxido de hierro (II), calcula:**

PAU

***a)* La cantidad de óxido de hierro (II) que se formará.**

***b)* La presión final en el recipiente.**

***c)* La temperatura a la que habría que calentar el recipiente para que se alcance una presión final de 0,1 atm.**

**(Datos: el aire contiene un 21 % de oxígeno gas; masas atómicas Fe = 55,8; O = 16.)**

$$2\ Fe + O_2 \rightarrow 2\ FeO$$

Cantidad de $O_2$: $0{,}21 \cdot 5\ \text{L} = 1{,}05\ \text{L}$

Cantidad de $N_2 = 5\ \text{L} - 1{,}05\ \text{L} = 3{,}95\ \text{L}$

*a)* $pV = nRT$; $0{,}1\ \text{atm} \cdot 1{,}05\ \text{L} = n \cdot 0{,}082\ \text{atm L K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} \cdot 512\ \text{K}$ $\rightarrow n = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol de $O_2$

$$2{,}5 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}\ O_2 \cdot \frac{2\ \text{moles de FeO}}{1\ \text{mol}\ O_2} \cdot \frac{71{,}8\ \text{g FeO}}{1\ \text{mol FeO}} = 0{,}36\ \text{g FeO}$$

*b)* Condiciones iniciales

$$p_T = p_{O_2} + p_{N_2} = 0{,}1 \cdot 0{,}21 + 0{,}1 \cdot 0{,}79 = 1\ \text{atm}$$

Condiciones finales

$$p_T = p_{N_2} = 0{,}1 \cdot 0{,}79 = 0{,}079\ \text{atm}$$

*c)* $\dfrac{p}{T} = \dfrac{p'}{T'} \rightarrow \dfrac{0{,}1\ \text{atm}}{} = \dfrac{0{,}079\ \text{atm}}{512\ \text{K}} \rightarrow T' = 648\ \text{K}$,

es decir, 375 °C

**23. Al quemar 2,34 g de un hidrocarburo gaseoso se forman 7,92 g de dióxido de carbono y 1,62 g de vapor de agua. A 85 °C y 700 mm de presión la densidad del hidrocarburo es 1,63 g L$^{-1}$.**

***a)* Determina la fórmula de dicho compuesto.**

***b)* ¿Qué volumen de oxígeno a 85 °C y 700 mm de presión se necesita para quemar totalmente la muestra de hidrocarburo? (Datos: masas atómicas C = 12; O = 16.)**

*a)* $\dfrac{12\ \text{g C}}{44\ \text{g}\ CO_2} \cdot 7{,}92\ \text{g}\ CO_2 = 2{,}16\ \text{g C};$

$\dfrac{2\ \text{g H}}{18\ \text{g}\ H_2O} \cdot 1{,}62\ \text{g}\ H_2O = 0{,}18\ \text{g H}$

Moles de átomos de C $= \dfrac{2{,}16\ \text{g}}{12} = = 0{,}18;$

moles de átomos de H $= \dfrac{0{,}18\ \text{g}}{1} = 0{,}18$

Relación: $\dfrac{\text{número átomos H}}{\text{número átomos C}} = \dfrac{0{,}18}{0{,}18} = \dfrac{1}{1} \rightarrow (CH)_n$

$pV = (m/M)\ RT \rightarrow d = p\ M/RT;$

$$1{,}63\ \text{g L}^{-1} = \frac{(700/760)\ \text{atm} \cdot M}{0{,}082\ \text{atm L K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 358\ \text{K}}$$

$M = 52$ g; $52\ \text{g} = (12\ \text{g} + 1\ \text{g})\ n \rightarrow n = 4$ .

Se trata del $C_4H_4$.

*b)* La reacción que tiene lugar es: $C_4H_4 + 5\ O_2 \rightarrow 4\ CO_2 + 2\ H_2O$

$$2{,}34\ \text{g}\ C_4H_4 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_4H_4}{52\ \text{g}\ C_4H_4} \cdot \frac{5\ \text{moles}\ O_2}{1\ \text{mol}\ C_4H_4} = 0{,}225\ \text{mol}\ O_2$$

$pV = nRT \rightarrow (700/760)\ \text{atm}\ V =$
$= 0{,}225\ \text{mol} \cdot 0{,}082\ \text{atm L K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} \cdot 358\ \text{K} \rightarrow V = 7{,}2\ \text{L}\ O_2$

**24. Se hacen reaccionar 12,0 g de un mineral que contiene un 60,0 % de cinc con una disolución de ácido sulfúrico [ácido tetraoxosulfúrico (VI)] del 96 % de riqueza y 1,18 g/mL de densidad. Calcula la cantidad de sulfato de cinc [tetraoxosulfato (VI) de cinc] que se obtiene y el volumen de la disolución ácida necesarios para la reacción. (Datos: masas atómicas Zn = 65,4; S = 32; O = 16.)**

PAU

La reacción es: $Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$

$$12\ \text{g mineral} \cdot \frac{60\ \text{g Zn}}{100\ \text{g mineral}} \cdot \frac{1\ \text{mol Zn}}{65{,}4\ \text{g Zn}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ ZnSO_4}{1\ \text{mol Zn}} \cdot$$

$$\cdot \frac{161{,}4\ \text{g}\ ZnSO_4}{1\ \text{mol}\ ZnSO_4} = 17{,}8\ \text{g}\ ZnSO_4$$

$$12\ \text{g mineral} \cdot \frac{60\ \text{g Zn}}{100\ \text{g mineral}} \cdot \frac{1\ \text{mol Zn}}{65{,}4\ \text{g Zn}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2SO_4}{1\ \text{mol Zn}} \cdot$$

$$\cdot \frac{98\ \text{g}\ H_2SO_4}{1\ \text{mol}\ H_2SO_4} \cdot \frac{100\ \text{g dis.}\ H_2SO_4}{96\ \text{g}\ H_2SO_4} \cdot \frac{1\ \text{m dis}\ H_2SO_4}{1{,}18\ \text{g dis.}\ H_2SO_4} =$$

$= 9{,}5$ mL dis. $H_2SO_4$

**25. Se quema totalmente una mezcla de metano ($CH_4$) y propeno ($C_3H_6$) de 7,41 g, recogiéndose 12,6 g de agua. Calcula la composición inicial de la mezcla. (Datos: masas atómicas C = 12; O = 16.)**

PAU

$C_3H_6 + 9/2\ O_2 \rightarrow 3\ CO_2 + 3\ H_2O$

$CH_4 + 2\ O_2 \rightarrow CO_2 + 2\ H_2O$

$$\left.\begin{array}{l}\text{Cantidad de}\ C_3H_6 = x \\ \text{Cantidad de}\ CH_4 = y\end{array}\right\} \quad x + y = 7{,}41\ \text{g}$$

$$\left.\begin{array}{l} x \text{ g de } C_3H_6 \cdot \dfrac{1 \text{ mol } C_3H_6}{42 \text{ g } C_3H_6} \cdot \dfrac{3 \text{ moles } H_2O}{1 \text{ mol } C_3H_6} \cdot \dfrac{18 \text{ g } H_2O}{1 \text{ mol } H_2O} = 1{,}29\, x \text{ g } H_2O \\ y \text{ g de } CH_4 \cdot \dfrac{1 \text{ mol } CH_4}{16 \text{ g } CH_4} \cdot \dfrac{2 \text{ moles } H_2O}{1 \text{ mol } CH_4} \cdot \dfrac{18 \text{ g } H_2O}{1 \text{ mol } H_2O} = 2{,}25\, y \text{ g } H_2O \end{array}\right\} 1{,}29\, x + 2{,}25\, y = 12{,}6 \text{ g}$$

Resolviendo el sistema resulta: $x = 4{,}24$ g de $C_3H_6$;

$y = 3{,}17$ g de $CH_4$

$$\text{Proporción de } C_3H_6 = \frac{4{,}19 \text{ g } C_3H_6}{7{,}41 \text{ g mezcla}} \cdot 100 = 57\ \% \text{ de propeno}$$

Proporción de $CH_4 = 100 - 57 = 43\,\%$ de metano

**26. Cuando se calienta cloruro de hierro (III) hexahidratado se transforma en sal anhidra y se desprende agua. Calcula:** PAU

***a)* El porcentaje que pierde la sal en su transformación a anhidra.**

***b)* La cantidad de sal hidratada que debería calentarse para obtener 500 g de sal anhidra.**

***c)* El volumen de vapor de agua que se desprende si el proceso de calentamiento se efectúa a 150 °C y 3 atm de presión. (Datos: masas atómicas Fe = 56; Cl = 35,5; O = 16.)**

*a)* Como en la mayor parte de los problemas en que intervienen cantidades, empezaremos por calcular la masa del mol del $FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$ y del $FeCl_3$:

$M = 56 \cdot 1 + 35{,}5 \cdot 3 + 1 \cdot 12 + 16 \cdot 6 = 270{,}5$ u, por lo que el mol serán 270,5 g.

$M' = 56 \cdot 1 + 35{,}5 \cdot 3 = 162{,}5$ u, por lo que su mol serán 162,5 g.

El porcentaje de una respecto a la otra está relacionado con el que pierde por deshidratación:

$(162{,}5/270{,}5) \cdot 100 = 60{,}1\,\%$, por lo que el agua perdida es $100 - 60{,}1 = 39{,}9\,\%$.

*b)* Si de cada 100 g de sal hidratada sólo se obtienen 60,1 de anhidra, al querer obtener 500 de ésta, deberíamos partir de:

$$\frac{100 \text{ g de sal hidratada}}{60{,}1 \text{ g sal anhidra}} \cdot 500 \text{ g sal anhidra} = 832 \text{ g sal hidratada}$$

*c)* El agua desprendida serán 832 g − 500 g = 332 g, que en las condiciones del problema y aplicando la ecuación general de los gases ($p\,V = n\,R\,T$), ocuparán:

$3 \text{ atm} \cdot V = (332 \text{ g}/18 \text{ g mol}^{-1}) \cdot 0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 423 \text{ K}$

despejando queda: $V = 213{,}2$ litros de agua vapor.

## La industria química y el medio ambiente. Cuestiones

**1. El agua de lluvia más ácida que se ha medido tenía un pH de 2,4. ¿Cuántas veces era mayor su $[H_3O^+]$ que su $[OH^-]$?** PAU

***a)* $10^{-14}$** ***b)* $2 \cdot 10^{-14}$**

***c)* 2** ***d)* $1{,}6 \cdot 10^{9}$**

Respuesta *d)*.

$pH = 2{,}4$; $[H_3O^+] = 10^{-2{,}4} = 4{,}0 \cdot 10^{-3}$

$[OH^-] = 10^{-14}/[H_3O^+] = 10^{-14}/4{,}0 \cdot 10^{-3} = 2{,}5 \cdot 10^{-12}$

$[H_3O^+]/[OH^-] = 4{,}0 \cdot 10^{-3}/2{,}5 \cdot 10^{-12} = 1{,}6 \cdot 10^{9}$ veces mayor la $[H_3O^+]$

**2. La alcalinidad del agua de un arroyo próximo a una planta industrial jabonosa se debe fundamentalmente al hidróxido sódico que contiene. Si se desea valorarla con ácido clorhídrico de concentración 0,5 M, razona qué indicador, fenolftaleína (intervalo de viraje 8,0-9,8) o naranja de metilo (intervalo de viraje 3,1-4,4), se debería utilizar.** PAU

***a)* Fenolftaleína.** ***b)* Cualquiera de ellos.**

***c)* Naranja de metilo.** ***d)* Ninguno de ellos.**

Respuesta *a)*.

Se trata de una reacción de neutralización de ácido fuerte con base fuerte, por lo que la neutralización, y con ella el cambio de color, se realizará a pH = 7. Así que la respuesta es la *a)*, la fenolftaleína, cuyo intervalo de viraje es muy próximo a 7.

## Actividades

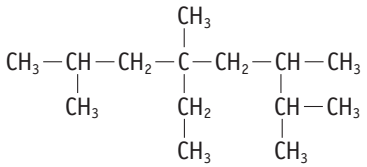
**1. Describe las características del enlace carbono-carbono en los alquenos y los alquinos.**

En los alquenos hay un doble enlace C=C. Uno de ellos es un enlace sigma ($\sigma$) que se produce por solapamiento frontal de dos orbitales híbridos $sp^2$; el otro enlace intercarbónico es un enlace pi ($\pi$) que se forma por solapamiento lateral de los orbitales $p_y$ sin hibridar, y que son perpendiculares al plano formado por los tres orbitales híbridos $sp^2$, de manera que el enlace pi se sitúa por encima y por debajo del enlace sigma.

En los alquinos hay un triple enlace intercarbónico C≡C. Uno de ellos es un enlace sigma formado por solapamiento frontal de dos orbitales híbridos sp; los otros dos son enlaces pi, similares al de los alquenos, uno situado por encima y por debajo del enlace sigma y el otro por delante y por detrás de dicho enlace.

**2. Escribe una cadena carbonada en la que al menos haya un carbono primario, uno secundario, uno terciario y uno cuaternario.**

Pregunta abierta. Podría ser:



**3. Indica la hibridación que cabe esperar de cada uno de los átomos de carbono que participan en los siguientes compuestos:**

***a)* Propanona: $CH_3-CO-CH_3$**

***b)* Propino: $CH_3-C\equiv CH$**

***c)* 3-butenonitrilo: $CH_2=CH-CH_2-C\equiv N$**

*a)* Propanona: $^1CH_3-^2CO-^3CH_3$

–El C–1 tiene hibridación $sp^3$, y por tanto admite 4 enlaces sencillos sigma (con los 3 hidrógenos y el C–2) con orientación tetraédrica.

–El C–2 tiene hibridación $sp^2$, formando 3 enlaces sencillos sigma (con el C–1, el oxígeno y el C–3) en el mismo plano y ángulos de 120º entre sí; además, un enlace pi (C—O) por encima y por debajo de dicho plano.

–El C–3 tiene hibridación $sp^3$ y una estructura de enlaces similar al C–1.

*b)* Propino: $^3CH_3-^2C\equiv^1CH$

–El C–1 tiene hibridación sp con dos enlaces sencillos sigma (con un H y con el C–2) y dos enlaces pi, uno por encima y por debajo del enlace sigma y otro por delante y por detrás de dicho enlace.

–El C–2 tiene hibridación sp similar al C–1, pero sus enlaces sigma los realiza con el C–1 y el C–3.

–El C–3 tiene hibridación $sp^3$ similar al C–1 de la propanona.

*c)* 3-butenonitrilo: $^4CH_2=^3CH-^2CH_2-^1C\equiv N$

– El C–1 tiene hibridación sp similar al C–1 del propino; los dos enlaces sencillos sigma son con el C–2 y con el N y los dos enlaces pi son con el nitrógeno.

– El C–2 tiene hibridación $sp^3$ y forma 4 enlaces sencillos sigma, con orientación tetraédrica; dos con los hidrógenos, uno con el C–1 y otro con el C–3.

– El C–3 tiene hibridación $sp^2$ con tres enlaces sencillos sigma ($C^3-C^2$; $C^3-H$; $C^3-C^4$), en el mismo plano y ángulos de 120º entre ellos, y un enlace pi con el C–4.

– El C–4 tiene también hibridación $sp^2$, formando tres enlaces sencillos sigma (con los dos hidrógenos y el C–3) y un enlace pi con el C–3.

**4. El DDD «rotano» es un insecticida con propiedades similares al DDT. Está formado por un 52,5 % de carbono, un 44,4 % de cloro y un 3,1 % de hidrógeno y, en estado gaseoso, una masa de 1,6 g ocupa un volumen de 140 mL medidos a 120 °C y 1,15 atm. Determina sus fórmulas empírica y molecular.**

Determinamos la fórmula empírica con el porcentaje de cada elemento que tiene el compuesto:

$$52{,}5 \text{ g C} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} = 4{,}375 \text{ moles C}$$

$$44{,}4 \text{ g Cl.} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}}{35{,}5 \text{ g Cl}} = 1{,}25 \text{ moles Cl}$$

$$3{,}1 \text{ g H} \cdot \frac{1 \text{ mol H}}{1 \text{ g H}} = 3{,}1 \text{ moles H}$$

Dividiendo estos valores entre el valor más pequeño, 1,25, se obtiene la proporción más sencilla entre los elementos.

4,375 moles C/1,25 = 3,5

1,25 moles Cl/1,25 = 1

3,1 moles H/1,25 = 2,5

Multiplicando estos cocientes por 2 para tener valores enteros, obtenemos la fórmula empírica del compuesto: $C_7\,Cl_2\,H_5$

Para hallar la fórmula molecular se utilizan los otros datos que proporciona el enunciado del problema:

$$pV = nRT \rightarrow pV = \frac{mRT}{\text{M mol}} \rightarrow \text{M mol} = \frac{mRT}{pV} =$$

$$= \frac{1{,}6 \text{ g} \cdot 0{,}082 \text{ atm L/mol} \cdot \text{K} \cdot 393 \text{ K}}{1{,}15 \text{ atm} \cdot 0{,}140 \text{ L}} = 320 \text{ g/mol}$$

El número de veces que la masa molecular (320) engloba a la masa de la fórmula empírica (160) es:

$$n = \frac{320}{160};\ n = 2$$

Y por tanto, la fórmula molecular será: $(C_7\,Cl_2\,H_5)_2 \Leftrightarrow C_{14}\,Cl_4\,H_{10}$

**5. Determina la fórmula empírica y la fórmula molecular de un hidrocarburo, si en la combustión de 2,8 g de ese compuesto se han obtenido 8,8 g de $CO_2$ y 3,6 g de $H_2O$, y se sabe que su masa molar está comprendida entre 50 y 60 g/mol.** PAU

La combustión del hidrocarburo se puede expresar como:

$$C_x\,H_y + z\,O_2 \rightarrow x\,CO_2 + y/2\,H_2O$$

Todo el carbono del $CO_2$ y el hidrógeno del $H_2O$ provienen del hidrocarburo; por tanto:

$$8{,}8 \text{ g } CO_2 \cdot \frac{12 \text{ g C}}{44 \text{ g } CO_2} = 2{,}4 \text{ g C}$$

$$3{,}6 \text{ g } H_2O \cdot \frac{2 \text{ g H}}{18 \text{ g } H_2O} = 0{,}4 \text{ g H}$$

A partir de estos datos:

$$2{,}4 \text{ g C} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} = 0{,}2 \text{ moles C}$$

$$0{,}4 \text{ g H} \cdot \frac{1 \text{ mol H}}{2 \text{ g H}} = 0{,}4 \text{ moles H}$$

Dividiendo entre 0,2, se comprueba que la fórmula empírica es $CH_2$.

Como la fórmula molecular es *n* veces la masa de la fórmula empírica, el valor de *n* más aproximado es $n = 4$. Por tanto, la fórmula molecular será: $C_4H_8$.

**6. Explica la influencia de las fuerzas intermoleculares sobre los puntos de ebullición de los compuestos orgánicos y ordena de forma razonada, de mayor a menor punto de ebullición, los siguientes compuestos: pentano, 1-pentino, ácido pentanoico, dimetilpropano y 1-pentanol.**

Las fuerzas intermoleculares son interacciones atractivas que tienden a mantener unidas las moléculas de un compuesto; por tanto, cuanto mayor sean estas, más probabilidad hay de que esa sustancia se encuentre en estado sólido, o líquido, a temperatura ambiente.

Las interacciones más intensas son los puentes de hidrógeno y luego las fuerzas de Van der Waals; en general, cuánto más polar sea una molécula o de mayor masa, más intensas serán las fuerzas intermoleculares.

En este caso tenemos:

n-pentano: $CH_3-(CH_2)_3-CH_3$ M mol = 72 g/mol

1-pentino: $CH_3-(CH_2)_2-C\equiv CH$ M mol = 68 g/mol

ácido pentanoico: $CH_3-(CH_2)_3-COOH$ M mol = 102 g/mol

1-pentanol: $CH_3-(CH_2)_3-CH_2OH$ M mol = 88 g/mol

dimetilpropano: $CH_3-C(CH_3)_2-CH_3$ M mol = 72 g/mol

Teniendo en cuenta la polaridad del grupo funcional y el valor de las masas moleculares, tendríamos:

| | Ácido pentanoico | > 1-pentanol | > 1-pentino | > pentano | > dimetil-propano |
|---|---|---|---|---|---|
| Tª ebullición (ºC) | (186) | (138) | (48) | (36) | (10) |

**7. Justifica que:**

***a)* Los alcoholes se disuelven mejor en agua que las cetonas de igual número de carbonos.**

***b)* Las aminas terciarias poseen puntos de ebullición inferiores a las primarias de similar masa molecular.**

***c)* El ácido etanoico se disuelve mejor en agua que el ácido decanoico.**

***d)* El metanoato de metilo tiene una temperatura de ebullición inferior al ácido etanoico, siendo sus masas molares iguales.**

***e)* Los hidrocarburos lineales tienen mayor temperatura de ebullición que los ramificados.**

*a)* Sí; ya que el grupo OH de los alcoholes es más polar que el grupo carbonilo CO, de las cetonas.

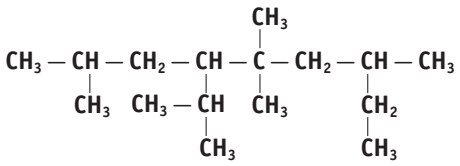
*b)* Sí; ya que al desaparecer el enlace NH en las aminas terciarias, la molécula pierde polaridad. Así, por ejemplo, el punto de ebullición de la trimetilamina (M mol = 59) es 3,5 ºC, mientras que el de la propanamina (M mol = 59) es 48,7 ºC y el de la 1,2-etanodiamina (M mol = 60) es 116,5 ºC.

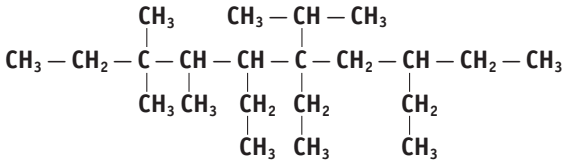
*c)* Sí; porque al aumentar la cadena carbonada, básicamente hidrófoba, disminuye la solubilidad en agua del compuesto.

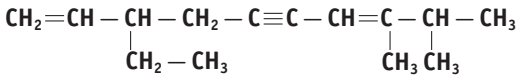
*d)* Por la polaridad de la molécula que facilita las interacciones moleculares. El ácido acético puede formar puentes de hidrógeno; en cambio el éster no.

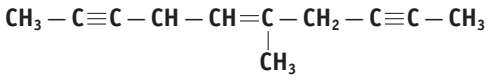
*e)* Sí; ya que los hidrocarburos ramificados tienen menos superficie de contacto con respecto a las moléculas lineales, lo que limita las interacciones de Van der Waals.

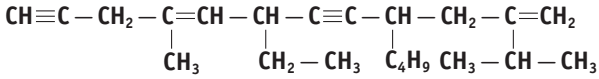
**8. Nombra los siguientes hidrocarburos:**

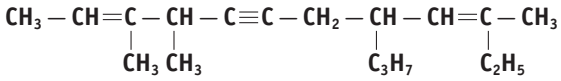
*a)* 

*b)* 

*c)* 

*d)* 

*e)* 

*f)* 

*a)* 4-isopropil-2,5,5,7-tetrametilnonano

*b)* 5,6,8-trietil-6-isopropil-3,3,4-trimetildecano

*c)* 3-etil-8,9-dimetil-1,7-decadien-5-ino

*d)* 5-metil-5-decaen-2,8-diino

*e)* 9-butil-6-etil-11-isopropil-4-metil-4,11-dodecadien-1,7-diino

*f)* 3,4,10-trimetil-8-propil-2,9-dodecadien-5-ino

**9. Formula los siguientes hidrocarburos:**

***a)*** **2-etilhexa-1,3-dieno (R-93 IUPAC)**

***b)*** **hex-1-en-4-ino (R-93 IUPAC)**

***c)*** **4-etenil-5-etilocta-3,6-dien-1-ino (R-93 IUPAC)**

***d)*** **3-etil-2,6-dimetilhepta-1,4-dieno (R-93 IUPAC)**

***e)*** **3,4-dietil-6-isopropil-2,3,6,7-tetrametilnonano**

***f)*** **5-(1,2-dimetilpropil)-8-etil-2,3,3-trimetildecano**

***g)*** **4,8-dimetil-2,4-nonadien-6-ino**

***h)*** **7-etil-3-isopropil-1,3,7-octatrien-5-ino**

*a)* $CH_2{=}C(CH_2{-}CH_3){-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$

*b)* $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_3$

*c)* $CH{\equiv}C{-}CH{=}C(CH{=}CH_2){-}CH(CH_2{-}CH_3){-}CH{=}CH{-}CH_3$

*d)* $CH_2{=}C(CH_3){-}CH(C_2H_5){-}CH{=}CH{-}CH(CH_3){-}CH_3$

*e)* $CH_3{-}CH(CH_3){-}C(CH_3)(C_2H_5){-}CH(C_2H_5){-}CH_2{-}C(CH_3){-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CH_3$

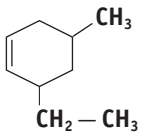
*f)* $CH_3{-}CH(CH_3){-}C(CH_3){-}CH_2{-}CH(CH{-}CH_3){-}CH_2{-}CH_2{-}CH(C_2H_5){-}CH_2{-}CH_3$

*g)* $CH_3{-}CH{=}CH{-}C(CH_3){=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH(CH_3){-}CH_3$

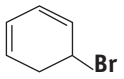
*h)* $CH_2{=}CH{-}C(CH_3{-}CH{-}CH_3){=}CH{-}C{\equiv}C{-}C(C_2H_5){=}CH_2$

**10. Nombra los siguientes compuestos:**

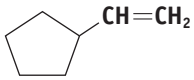
***a)***



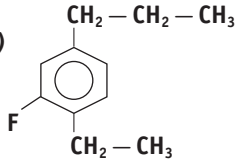

***b)***



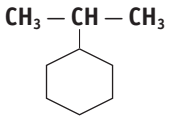

***c)***



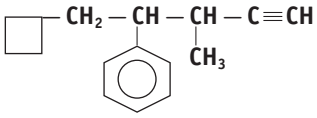

***d)***



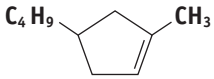

***e)***



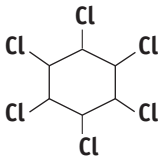

***f)***




***g)***




***h)***




*a)* 3-etil-5-metilciclohexeno

*b)* 5-bromo-1,3-ciclohexadieno

*c)* ciclopentileteno (etenilciclopentano)

*d)* 1-etil-2-flúor-4-propilbenceno

*e)* isopropilciclohexano (2-ciclohexilpropano)

*f)* 5-ciclobutil-4-fenil-3-metil-1-pentino

*g)* 4-butil-1-metilciclopenteno

*h)* 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano

**11. Formula los siguientes compuestos:**

***a)*** **ciclohexa-1,3-dieno (R-93 IUPAC)**

***b)*** **1,6-dimetilciclohex-1-en-3-ino (R-93 IUPAC)**

***c)*** **2,4-diflúorpent-2-eno (R-93 IUPAC)**

***d)*** **m-butilyodobenceno**

***e)*** **5-bromo-3-ciclobutilpent-2-eno (R-93 IUPAC)**

***f)*** **2,3-dibromopentano**

***g)*** **tetracloruro de carbono**

***h)*** **1-etil-3-isopropil-5-metilbenceno**

***i)*** **4-etil-2,5-difenil-6-yodo-1-hepteno**

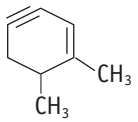
***j)*** **1,3,5-triclorobenceno**

***k)*** **tetrafluoreteno**

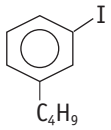
***l)*** **1-bromo-3-etinilbenceno**

***m)*** **p-clorotolueno**

*a)*

*b)* 

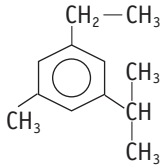
*c)* $CH_3-\underset{F}{\underset{|}{CH}}-CH=\underset{F}{\underset{|}{C}}-CH_3$

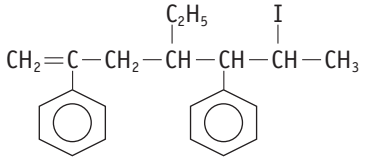
*d)* 

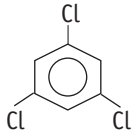
*e)* $CH_3-CH=\underset{\square}{\underset{|}{C}}-CH_2-CH_2Br$

*f)* $CH_3-CHBr-CHBr-CH_2-CH_3$

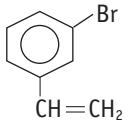
*g)* $CCl_4$

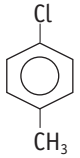
*h)* 

*i)* 

*j)* 

*k)* $F_2C=CF_2$

*l)* 

*m)* 

**12. Nombra los siguientes compuestos:**

***a)*** $CH_3-CH=\underset{C_3H_7}{\underset{|}{C}}-CH_2-CH_2OH$

***b)*** $CH_2OH-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CHOH-C\equiv CH$

***c)*** $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-O-$

***d)*** $CH_3-CO-CH_2-CO-CH_2-CH_3$

***e)*** $CH_3-CHOH-CH=CH-COOH$

***f)*** $HCOOCH_3$

***g)*** $CH_2=CH-CH_2-CHOH-CH=CH-CH_2OH$

***h)*** $CH_3-CHOH-CHCl-CO-CH_2OH$

***i)*** $CH_2=CH-O-$

***j)*** $CH\equiv C-CH_2-CO-CH_2-CHO$

***k)*** $COOH-CH=CH-(CH_2)_5-COOH$

***l)*** $CH_3-C\equiv C-CH_2-COO-CH_2-CH_2-CH_3$

***m)*** $CH_3-CH_2-CO-CH_2-CHOH-COOK$

***n)*** $C_6H_5COOCH_3$

***ñ)*** $CH_3-CH=CH-CH_2-COO-CH=CH_2$

***o)*** $OHC-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOH$

***p)*** $CH_3-CO-CH=CH-CO-CH_2-CH_3$

***q)*** $CH_3-CHOH-C\equiv C-CH_2-COONa$

*a)* 3-propil-3-penten-1-ol
*b)* 2-metil-4-pentin-1,3-diol
*c)* butilfeniléter (butiloxibenceno)
*d)* 2,4-hexanodiona
*e)* ácido 4-hidroxi-2-pentenoico
*f)* metanoato de metilo
*g)* 2,6-heptadien-1,4-diol
*h)* 3-cloro-1,4-dihidroxi-2-pentanona
*i)* etenilciclohexiléter (ciclohexiloxieteno)
*j)* 3-oxo-5-hexinal
*k)* ácido 2-nonenodioico
*l)* 3-pentinoato de propilo
*m)* 2-hidroxi-4-oxo-hexanoato de potasio
*n)* benzoato de metilo
*ñ)* 3-pentenoato de etenilo
*o)* ácido 3-formilbutanoico (ácido 3-oxobutanoico)
*p)* 3-hepten-2,5-diona
*q)* 5-hidroxi-3-hexinoato de sodio

**13. Formula los siguientes compuestos:**

***a)*** **3-etilhex-4-en-1-ol (R-93 IUPAC)**
***b)*** **2-butilhexa-1,5-diol (R-93 IUPAC)**
***c)*** **2,4,6-triclorofenol**
***d)*** **dieteniléter**
***e)*** **4-hidroxibut-2-en-1-al (R-93 IUPAC)**
***f)*** **4-metilhex-1-en-3-ona (R-93 IUPAC)**
***g)*** **ácido 4-clorobenzoico (R-93 IUPAC)**
***h)*** **but-2-enoato de etilo (R-93 IUPAC)**
***i)*** **5-propil-3-heptin-1,6-diol**
***j)*** **3-isopropilfenol**
***k)*** **fenilmetiléter(anisol)**
***l)*** **2-cloro-3-etilpentanal**
***m)*** **3-metil-2,4-pentanodiona**

***n)*** **ácido 3-oxopentanodioico**

***ñ)*** **ácido 9-octadecenoico (ácido oleico)**

***o)*** **2-cloro-4-metilhexanoato de etenilo**

***p)*** **1,4-heptadien-3-ona**

***q)*** **3,5-dioxoheptanodial**

***r)*** **propanoato de calcio**

***s)*** **ciclohexilfenilcetona**

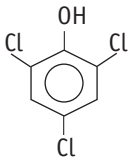
***t)*** **2-metilbenzaldehído**

***u)*** **ácido 3-fenil-2-oxopentanoico**

***v)*** **benzoato de sodio**

*a)* $CH_2OH-CH_2-\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CH}-CH=CH-CH_3$

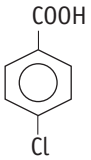
*b)* $CH_2OH-\underset{\underset{C_4H_9}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-CHOH-CH_3$

*c)* 


*d)* $CH_2=CH-O-CH=CH_2$

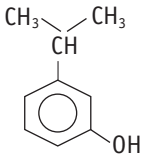
*e)* $CH_2OH-CH=CH-CHO$

*f)* $CH_2=CH-CO-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$

*g)* 


*h)* $CH_3-CH=CH-COO-CH_2-CH_3$

*i)* $CH_2OH-CH_2-C\equiv C-\underset{\underset{C_3H_7}{|}}{CH}-CHOH-CH_3$

*j)* 


*k)* $C_6H_5-O-CH_3$

*l)* $CH_3-CH_2-\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CH}-CHCl-CHO$

*m)* $CH_3-CO-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CO-CH_3$

*n)* $COOH-CH_2-CO-CH_2-COOH$

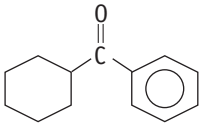
*ñ)* $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$

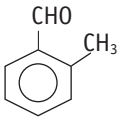
*o)* $CH_3-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-COO-CH=CH_2$

*p)* $CH_2=CH-CO-CH=CH-CH_2-CH_3$

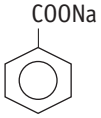
*q)* $OHC-CH_2-CO-CH_2-CO-CH_2-CHO$

*r)* $(CH_3-CH_2-COO)_2\ Ca$

*s)* 


*t)* 


*u)* $CH_3-CH_2-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}-CO-COOH$

*v)* 


**14. Nombra los siguientes compuestos:**

***a)*** $\mathbf{NH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2}$

***b)*** $\mathbf{CH_3-CH_2-CH_2-NH-CH=CH-CH_3}$

***c)*** $\mathbf{CH_2=CH-CONH_2}$

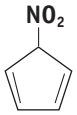
***d)*** $\mathbf{CH_3-\underset{\underset{NO_2}{|}}{CH}-CH_2-CH=CH_2}$

***e)*** $\mathbf{NH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2}$

***f)*** $\mathbf{(CH_3-CH_2)_2-N-CH=CH_2}$

***g)*** $\mathbf{CH_3-CH_2-CH_2-CONH-CH_2-CH_3}$

***h)*** $\mathbf{CH\equiv C-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-C\equiv N}$

***i)*** 


***j)*** **$CO-NH-CH_3$**

***k)*** $\mathbf{\underset{\underset{NO_2}{|}}{CH_2}-CH_2-\underset{\underset{NO_2}{|}}{CH}-CHO}$

***l)***


***m)*** $\mathbf{CH\equiv C-CHOH-CH_2-CN}$

***n)*** $\mathbf{CH_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-CH_2-CO-NH_2}$

*a)* 1,3-propanodiamina

*b)* N-propil-1-propenilamina

*c)* propenamida

*d)* 4-nitro-1-penteno

*e)* 3-buten-1-amina

*f)* N,N-dietil-etenilamina

*g)* N-etilbutanamida

*h)* 3-metil-4-pentinonitrilo

*i)* 5-nitro-1,3-ciclopentadieno

*j)* N-metilbenzamida

*k)* 2,4-dinitrobutanal

*l)* 1,4-ciclohexanodiamina

*m)* 3-hidroxi-4-pentinonitrilo

*n)* 3-aminobutanamida

**15. Formula los siguientes compuestos:**

***a)* hex-2-en-2,4-diamina (R-93 IUPAC)**

***b)* 4-aminobutano-2-ol (R-93 IUPAC)**

***c)* 3,5-dinitrohex-1-eno (R-93 IUPAC)**

***d)* 2,4,6-trinitrotolueno**

***e)* N-metil-N-propilbutilamina**

***f)* butanamida**

***g)* N-isopropilpropanamida**

***h)* propenonitrilo**

***i)* ácido p-aminobenzoico**

***j)* 3-metil-1,4-pentanodiamina**

***k)* 2-nitroetanol**

***l)* N,N-dimetilfenilamina**

***m)* 3-hexenonitrilo**

***n)* N-etenil-2-butenamida**

***ñ)* benzamida**

***o)* 2-metilpropanonitrilo**

***p)* nitrociclopentano**

***q)* 3,3-dimetil-1-butanamina**

***r)* 3-cloropropanamida**

***s)* 3-nitro-1-butino**

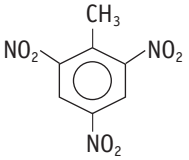
***t)* propanodinitrilo**

***u)* N-metilmetamida**

*a)* $CH_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{C}=CH-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$

*b)* $CH_3-CHOH-CH_2-CH_2-NH_2$

*c)* $CH_2=CH-\underset{\underset{NO_2}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{NO_2}{|}}{CH}-CH_3$

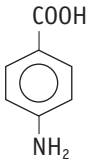
*d)* 

*e)* $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}-CH_2-CH_2-CH_3$

*f)* $CH_3-CH_2-CH_2-CONH_2$

*g)* $CH_3-CH_2-CONH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$

*h)* $CH_2=CH-CN$

*i)* 

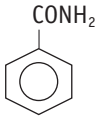
*j)* $\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH_2}-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-CH_3$

*k)* $NO_2-CH_2-CH_2OH$

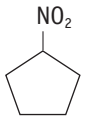
*l)* $(CH_3)_2-N-C_6H_5$

*m)* $CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CN$

*n)* $CH_3-CH=CH-CONH-CH=CH_2$

*ñ)* 

*o)* $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CN$

*p)* 

*q)* $\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH_2}-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3$

*r)* $ClCH_2-CH_2-CONH_2$

*s)* $CH\equiv C-\underset{\underset{NO_2}{|}}{CH}-CH_3$

*t)* $CN-CH_2-CN$

*u)* $HCONH-CH_3$

**16. Escribe y nombra:**

PAU ***a)* Dos isómeros de posición de fórmula $C_3H_8O$.**

***b)* Dos isómeros de función de fórmula $C_3H_6O$.**

***c)* Dos isómeros de cadena de fórmula $C_6H_{12}$.**

*a)* $CH_3-CH_2-CH_2OH$ *1-propanol* $CH_3-CHOH-CH_3$ *2-propanol*

*b)* $CH_3-CH_2-CHO$ *Propanal* $CH_3-CO-CH_3$ *Propanona*

*c)* $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ *1-hexeno*

$CH_2=CH-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$ *3-metil-1-penteno*

**17. Escribe y nombra cuatro isómeros funcionales del ($C_4H_8O$).**

$CH_2=CH-CHOH-CH_3$ 3-buten-2-ol

$CH_3-CH_2-CH_2-CHO$ butanal

$CH_3-CO-CH_2-CH_3$ butanona

$CH_2=CH-O-CH_2-CH_3$ eteniletiléter

**18. Indica qué tipo de isomería estructural pueden presentar los siguientes compuestos:**

***a)* 1-pentino.**

***b)* 2-pentanona.**

***c)* Ciclohexeno.**

*a)* 1-pentino ⇔ $CH\equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$ serían isómeros suyos:

– de posición: 2-pentino → $CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_3$

– de función: 1,3-pentadieno → $CH_2=CH-CH=CH-CH_3$

– de cadena: 3-metil-1-butino → $CH\equiv C-CH(CH_3)-CH_3$

*b)* 2-pentanona ⇔ $CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_3$

– de posición: 3-pentanona → $CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_3$

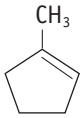
– de función: pentanal → $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CHO$

– de cadena: 3-metil-2-butanona → $CH_3-CO-CH(CH_3)-CH_3$

*c)* ciclohexeno ⇔ ($C_6H_{10}$)

– de función: 2-hexino → $CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$

– de cadena: 1–metilciclopenteno →




**19. ¿Qué se entiende por «carbono asimétrico»? Señala los carbonos asimétricos del:**

***a)* 2,3-diclorobutano: $CH_3-CHCl-CHCl-CH_3$**

***b)* 2-propanol: $CH_3-CHOH-CH_3$**

***c)* 1,1-dibromo-2-butanona: $Br_2CH-CO-CH_2-CH_3$**

***d)* 4-amino-2-pentanol: $CH_3-CH(NH_2)-CH_2-CHOH-CH_3$**

Se denomina carbono asimétrico o estereogénico al carbono que tiene los 4 sustituyentes diferentes. Habitualmente se simbolizan con un asterisco.

Según ese criterio:

*a)* 2,3-diclorobutano ⇔ $CH_3-{}^*CHCl-{}^*CHCl-CH_3$
Los carbonos C–2 y C–3 son asimétricos.

*b)* 2-propanol ⇔ $CH_3-CHOH-CH_3$
No tiene carbonos asimétricos.

*c)* 1,1-dibromo-2-butanona ⇔ $CH(Br)_2-CO-CH_2-CH_3$
No tiene carbonos asimétricos.

*d)* 4-amino-2-pentanol ⇔ $CH_3-{}^*CH(NH_2)-CH_2-{}^*CHOH-CH_3$
Los carbonos C–2 y C–4 son asimétricos.

**20. Define los distintos tipos de isomería espacial y razona qué clase de isómeros tendrán los siguientes compuestos, formulándolos adecuadamente:**

***a)* 2-cloropentano** ***b)* 2-metil-2-penteno**

***c)* 2-propanamina** ***d)* 3,4-dimetil-3-hexeno**

La isomería espacial la presentan aquellos compuestos que se diferencian en la disposición espacial de sus átomos en la molécula.

Puede ser geométrica *o cis-trans* y óptica o estereoisomería.

En estos casos:

*a)* 2-cloropentano ⇔ $CH_3-{}^*CHCl-CH_2-CH_2-CH_3$

Óptica, ya que el C–2 es asimétrico y, por tanto, hay 2 enantiómeros.

*b)* 2-metil-2-penteno ⇔ $CH_3-C(CH_3)=CH-CH_2-CH_3$

No tiene isómeros ópticos, porque no hay carbonos asimétricos, ni isómeros geométricos, ya que los dos sustituyentes del C–2 alquénico son iguales.

*c)* 2-propanamina ⇔ $CH_3-CH(NH_2)-CH_3$

No tiene isómeros espaciales, ya que no tiene dobles enlaces ni carbonos asimétricos.

*d)* 3,4-dimetil-3-hexeno ⇔ $CH_3-CH_2-C=C-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$

Tendría isomería geométrica, ya que tiene dos isómeros *cis-trans:*

Isómero *cis* Isómero *trans*

Como no tiene carbonos asimétricos, no tendrá isómeros ópticos.

**21. La constante de disociación del ácido acético es $K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ y la del ácido cloroacético es $K_a = 1{,}4 \cdot 10^{-3}$. Justifica la diferencia en esos valores a partir del efecto inductivo.**

El efecto inductivo consiste en el desplazamiento parcial del par electrónico de un enlace sencillo hacia el átomo más electronegativo de los dos que forman el enlace. Este desplazamiento electrónico afecta en mayor o menor medida a los enlaces próximos.

El ácido acético (ácido etanoico) es un ácido débil:

$$CH_3-COOH + H_2O \rightleftarrows CH_3-COO^- + H_3O^+$$

y el equilibrio está muy poco desplazado hacia la derecha.

En el ácido cloroacético el efecto inductivo –I del cloro hace que el enlace C—Cl esté desplazado hacia el cloro, lo que genera una ligera carga positiva en el carbono que, a su vez, provoca una distorsión en los enlaces adyacentes, por lo que el H terminal queda menos unido al O, y por tanto puede cederse con mayor facilidad. Esquemáticamente:

$$Cl^{\delta-} \leftarrow CH_2 \leftarrow COO \leftarrow H^{\delta+}$$

**22. *a)* Escribe las fórmulas semidesarrolladas de los siguientes compuestos:** PAU

**I) 2,3-dimetilbutano** **III) ácido etanoico**

**II) 2-cloropropano** **IV) 2-buteno**

***b)*** **En cada una de ellas, indica razonadamente si existe algún enlace polar en el que intervenga el carbono y en qué sentido se produce el desplazamiento del par electrónico.**

***c)*** **De las moléculas I), II) y IV), escribe algún isómero, nómbralo e indica el tipo con respecto al inicial.**

*a)* Las fórmulas que nos piden son:

I) $CH_3-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_3$

II) $CH_3-CHCl-CH_3$

III) $CH_3-COOH$

IV) $CH_3-CH=CH-CH_3$

*b)* – En I) no hay ningún enlace polar.

– En II) hay un enlace polar C—Cl con desplazamiento electrónico hacia el átomo de cloro.

– En III) hay dos enlaces polares: el doble enlace C=O, con el par electrónico pi desplazado hacia el oxígeno; y el enlace sencillo C—OH, también desplazado hacia el oxígeno.

– En IV) no hay ningún enlace polar.

*c)* – De la molécula I): isómero de cadena:

n-hexano ⇔ $CH_3-(CH_2)_4-CH_3$

– De la molécula II): isómero de posición:

1-cloropropano ⇔ $CH_2Cl-CH_2-CH_3$

– De la molécula III): isómero de función:

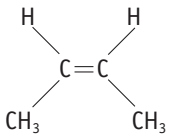
metanoato de metilo ⇔ $HCOO-CH_3$

– De la molécula IV): isómero de posición

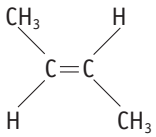
1-buteno ⇔ $CH_2=CH-CH_2-CH_3$

Isómero de función: Ciclobutano ⇔

Isómero *cis-trans:*




Isómero *cis*




Isómero *trans*

**23. ¿Qué se entiende por *intermedio de reacción*? Explica por qué los radicales libres, los carbocationes y los carbaniones se consideran intermedios de reacción.** PAU

Los intermedios de reacción son especies químicas, habitualmente muy inestables, que se forman en el transcurso de las reacciones químicas y cuya estructura es una mezcla de los reactivos que desaparecen y los productos que se forman. Al tener una vida media muy efímera son difíciles de aislar.

En las reacciones orgánicas, los tres tipos fundamentales de intermedios de reacción son:

– Sustancias con un carbocatión, que es un carbono al que le falta un electrón, y por tanto tiene carga eléctrica positiva.

– Sustancias con un carbanión, que es un átomo de carbono con un electrón de más, y por tanto con carga eléctrica negativa.

– Sustancias denominadas radicales libres, que se caracterizan por tener un electrón desapareado.

**24. Explica qué se entiende por reactivos electrófilos y nucleófilos y clasifica las siguientes especies químicas según dicho criterio: $CH_3-CH_2OH$; $BCl_3$; NaOH; KCN; $-F^-$; $CH_3-NH_2$; $H^+$; $H_2O$; $CH_3-COONa$; $NH_4Cl$.**

Los reactivos electrófilos son especies químicas con deficiencia electrónica y/o con orbitales vacíos; por eso tienen tendencia a atacar zonas de alta densidad electrónica.

Los reactivos nucleófilos tienen uno o más pares de electrones sin compartir, y por tanto tienden a cederlos en zonas del sustrato con deficiencia electrónica.

Según eso, actuarían como:

– Reactivos electrófilos: $H^+$; $BCl_3$; $NH_4Cl$.

– Reactivos nucleófilos: $CH_3-CH_2OH$; NaOH; KCN; $F^-$; $CH_3-NH_2$; $H_2O$; $CH_3-COONa$.

**25. Basándote en los conceptos de reactivo electrófilo y nucleófilo, razona cuál de ellos reaccionaría con las siguientes sustancias: propeno, etanal, benceno, 1-cloropropano.**

Teniendo en cuenta los criterios del ejercicio anterior:

*a)* Propeno: $CH_2=CH-CH_3$
Un reactivo electrófilo atacaría la insaturación C=C.

*b)* Etanal: $CH_3-CH=O$
Un reactivo nucleófilo atacaría el doble enlace C=O, ya que el carbono tiene una ligera carga positiva.

*c)* Benceno.
Un reactivo electrófilo atacaría las insaturaciones C=C.

*d)* 1-cloropropano: $ClCH_2-CH_2-CH_3$
Un reactivo nucleófilo atacaría el C–1, ya que está cargado positivamente debido al efecto *–I* del átomo de cloro.

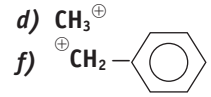
**26. Justifica el carácter ácido-base de Lewis de los reactivos electrófilos y nucleófilos.**

En general, todo reactivo electrófilo actúa como ácido de Lewis y todo reactivo nucleófilo como una base de Lewis. Sin embargo, el concepto de reactivo es más bien cinético, e indica qué tipo de reacción es más probable que se pueda dar; por el contrario, el concepto de ácido-base de Lewis es un concepto más estructural, basado sobre todo en las características internas de esas sustancias y la posibilidad de que puedan formar enlaces covalentes dativos.

**27. Ordena los siguientes carbocationes por orden decreciente de estabilidad:**

***a)*** $CH_3-CH_2^{\oplus}$ ***b)*** $CH_3-CH^{\oplus}-CH_3$

***c)*** $NO_2-CH_2^{\oplus}$ ***d)*** $CH_3^{\oplus}$

***e)*** $NH_2-CH_2^{\oplus}$ ***f)*** 


La estabilidad de un carbocatión depende de la facilidad con la que se amortigüe la distorsión electrónica generada por la carga positiva del carbono ($C^+$). Por eso, la estabilidad se favorece cuando los grupos contiguos al carbocatión tienen efecto *+I* o *+M,* ya que «ceden» carga electrónica al carbocatión ayudando a su estabilidad y, por tanto, a su mayor perdurabilidad.

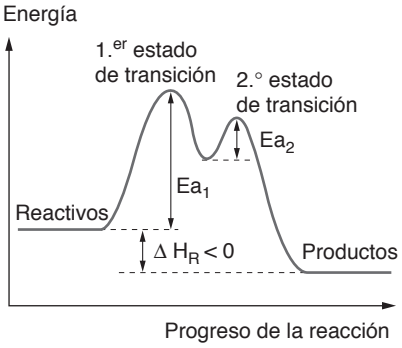
Según ese razonamiento, la estabilidad del carbocatión seguiría el siguiente orden decreciente:

$$^{\oplus}CH_2{-}NH_2 > {}^{\oplus}CH(CH_3){-}CH_3 > {}^{\oplus}CH_2{-}C_6H_5 > {}^{\oplus}CH_2{-}CH_3 > {}^{\oplus}CH_3 > {}^{\oplus}CH_2{-}NO_2$$

**28. Describe brevemente el mecanismo de reacción unimolecular o por etapas y justifica por qué se considera una cinética de primer orden. Dibuja una gráfica cualitativa de cómo varía la entalpía de esa reacción, si fuera exotérmica.**

Las reacciones unimoleculares se producen en varias etapas. Una de ellas, normalmente la etapa más lenta, consiste en la ruptura de un enlace en el sustrato con la formación de un carbocatión; posteriormente, ese carbocatión será atacado por el reactivo con la formación del correspondiente producto. Como la etapa más lenta solo depende de la concentración del sustrato, la cinética de la reacción en su conjunto será unimolecular.

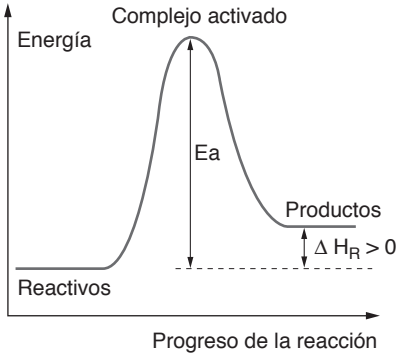
Un diagrama energético de una reacción exotérmica unimolecular sería:




**29. Describe brevemente el mecanismo de una reacción bimolecular o concertada y justifica por qué se considera una cinética de segundo orden. Dibuja una gráfica cualitativa de cómo varía la entalpía de una reacción que sea endotérmica.**

En las reacciones bimoleculares, la formación y la ruptura de enlaces se realiza de forma simultánea, con la formación de un intermedio de reacción muy inestable.

Para una reacción endotérmica bimolecular, su diagrama energético sería:




**30. Contesta razonadamente a las siguientes cuestiones:**

***a)* ¿Qué diferencia fundamental hay entre una reacción de sustitución nucleófila y una de sustitución electrófila?**

***b)* ¿Por qué se utiliza catalizador en la halogenación del benceno?**

***c)* ¿Por qué decimos que la nitración del benceno es un proceso unimolecular?**

*a)* En ambos casos se sustituye un átomo o grupo atómico del sustrato por otro. Sin embargo, en la sustitución nucleófila el grupo que entra pertenece a un reactivo nucleófilo con electrones libres o sin compartir que ataca zonas con deficiencia electrónica, como puede ser un carbocatión; en la sustitución electrófila, el grupo atacante es un reactivo electrófilo que busca zonas de alta densidad electrónica, como es el anillo bencénico, incorporándose al anillo en sustitución de un hidrógeno.

*b)* La halogenación del benceno sin catalizador es muy lenta, pero si se utiliza $FeCl_3$ como catalizador se polariza el enlace Cl—Cl, convirtiendo el cloro en un reactivo electrófilo fuerte:

$$\underset{\text{Electrófilo débil}}{Cl{-}Cl} + FeCl_3 \rightarrow \overset{\delta^+}{Cl}\cdots\overset{\delta^-}{Cl}{-}Fe{-}Cl_3 \rightarrow \underset{\text{Electrófilo fuerte}}{Cl^+} + FeCl_4^-$$

*c)* El reactivo electrófilo se une a un átomo de carbono del anillo bencénico, formando un enlace sencillo sigma y cambiando la hibridación inicial **$sp^2$** por **$sp^3$;** el carbocatión que se forma se estabiliza por resonancia. Quedando la carga + deslocalizada entre los carbonos del anillo bencénico. Esta etapa es la más lenta, ya que destruye el sistema aromático del benceno, y por tanto la que marca la velocidad de la reacción; como solo depende de la concentración del sustrato, su cinética será unimolecular.

**31. El tolueno (metilbenceno) se nitra con una velocidad 25 veces mayor que el benceno.**

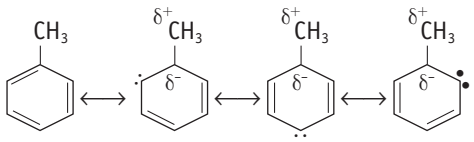
***a)* ¿A qué se debe?**

***b)* ¿Qué derivados nitrados serán más probables?**

***c)* ¿Ocurrirá lo mismo en la nitración del ácido benzoico? ¿Por qué?**

***d)* ¿Qué catalizador conviene utilizar en el proceso?**

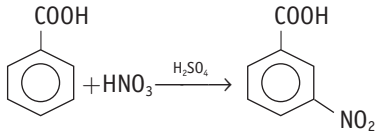
*a)* Los grupos con efecto +I, como son los radicales alquílicos, activan el grupo bencénico, lo que facilita el ataque del reactivo electrófilo:




*b)* En el proceso anterior, se comprueba que la activación se realiza preferentemente en las posiciones *orto* y *para*, de ahí que los compuestos más abundantes sean el *orto*-nitrotolueno y el *para*-nitrotolueno.

*c)* El grupo –COOH es un desactivante del anillo bencénico, ya que tiende a atraer hacia sí los electrones pi del benceno. Por

tanto, la nitración del ácido benzoico será más lenta y estará orientada básicamente hacia posiciones *meta*.




*d)* Se utiliza $H_2SO_4$ como catalizador, ya que actúa sobre el $HNO_3$ para formar el grupo $NO_2^+$, que es un fuerte reactivo electrófilo atacante:

$$\underset{(HNO_3)}{HO-NO_2} + \underset{(H_2SO_4)}{HO-SO_3H} \rightarrow NO_2^+ + HSO_4^- + H_2O$$

**32. Al reaccionar el 3-metil-2-penteno (3-metilpent-2-eno) con ácido clorhídrico se forman dos derivados clorados. Escribe la ecuación de la reacción y justifica cuál de ellos será mayoritario. ¿Qué regla has aplicado?**

La reacción que tiene lugar se puede expresar como:

$$\underset{\textit{3-metil-2-penteno}}{CH_3-CH=C(CH_3)-CH_2-CH_3} + HCl \rightarrow \underset{\textit{2-cloro-3-metilpentano}}{CH_3-CH(Cl)-CH(CH_3)-CH_2-CH_3} +$$

$$+ \underset{\textit{3-cloro-3-metilpentano}}{CH_3-CH_2-C(Cl)(CH_3)-CH_2-CH_3}$$

Aplicando la regla empírica de Markownikoff, el producto más abundante será el 3-cloro-3-metilpentano, ya que el hidrógeno se incorpora al carbono que más hidrógenos tiene.

Su justificación teórica se basa en la diferente estabilidad de los dos carbocationes que se pueden formar tras la ruptura del doble enlace y la adición del $H^+$ proveniente del ácido clorhídrico:

$$CH_3-{}^{\oplus}CH-CH(CH_3)-CH_2-CH_3 \quad y \quad CH_3-CH_2-{}^{\oplus}C(CH_3)-CH_2-CH_3$$

El segundo carbocatión es más estable (carbocatión terciario) por el efecto +I de los grupos alquilos; por tanto, habrá más probabilidad de que el reactivo nucleófilo $Cl^-$ se una a ese carbocatión.

**33. Escribe la fórmula semidesarrollada de los siguientes compuestos:** PAU

***a)* 3-metil-1-clorobutano**

***b)* 3-metil-1-pentino**

***c)* metil-2-propanol**

***d)* 2,4-pentanodiona**

**Escribe un ejemplo de sustitución, de adición nucleófila y de adición electrófila en los que intervenga alguno de ellos.**

Los compuestos que nos piden, con la reacción correspondiente, serían:

*a)* $\underset{\textit{3-metil-1-clorobutano}}{CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2Cl} + NaOH \rightarrow \underset{\textit{3-metil-1-butanol}}{CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2OH} + HCl$

Es una reacción de sustitución nucleófila.

*b)* $\underset{\textit{3-metil-1-pentino}}{CH_3-CH_2-CH(CH_3)-C\equiv CH} + Br_2 \rightarrow$

$\rightarrow \underset{\textit{3-metil-1,2-dibromo-1-penteno}}{CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CBr=CHBr}$

Es una reacción de adición electrófila al triple enlace.

Si hubiera bromo en exceso, se formaría el correspondiente derivado bromado saturado:

$\underset{\textit{3-metil-1,1,2,2-tetrabromopentano}}{CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CBr_2-CHBr_2}$

*c)* $\underset{\textit{metil-2-propanol}}{CH_3-COH(CH_3)-CH_3} + HCl/H_2SO_4 \rightarrow \underset{\textit{metil-2-cloropropano}}{CH_3-CCl(CH_3)-CH_3} + H_2O$

Es una reacción de sustitución nucleófila.

*d)* $\underset{\textit{2,4-pentanodiona}}{CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3} + 2H_2 \rightarrow \underset{\textit{2,4-pentanodiol}}{CH_3-CHOH-CH_2-CHOH-CH_3}$

Es una reacción de adición nucleófila y de reducción (como luego se verá).

**34. *a)* Describe brevemente las características generales de las reacciones de sustitución, adición y eliminación.**

***b)* Escribe un ejemplo de cada uno de los siguientes tipos de reacciones orgánicas: adición radicálica; sustitución nucleófila; sustitución electrófila; deshidratación de alcoholes.**

*a)* De forma resumida:

**Sustitución:** Llamadas también de desplazamiento; se producen cuando un átomo o grupo atómico del reactivo atacante sustituye (desplaza) a un átomo o grupo atómico del sustrato. Esquemáticamente:

$$R-X + Y \rightarrow R-Y + X$$

**Adición:** Se produce cuando se rompe una instauración del sustrato y se unen nuevos átomos o grupos atómicos a los átomos que formaban el enlace múltiple inicial; este proceso se realiza sin que haya salida de átomos del sustrato. Esquemáticamente:

$$C=C + X-Y \rightarrow C(X)-C(Y)$$

**Eliminación:** Equivale a la reacción contraria a la adición, ya que se forma un enlace múltiple en el sustrato por la salida de dos átomos o grupos atómicos situados en carbonos contiguos. Esquemáticamente:

$$C(X)-C(Y) \rightarrow C=C + X-Y$$

*b)* Ejemplos característicos serían:

– Adición radicálica:

$$CH_2=CH_2 + (\text{peróxidos/calor/UV}) \rightarrow \ldots - \underset{\textit{Polieteno (polietileno)}}{CH_2-CH_2-CH_2-CH_2} - \ldots$$

*Eteno*

– Sustitución nucleófila:

$$\underset{\textit{2-propanol}}{CH_3-CHOH-CH_3} + HBr \rightarrow \underset{\textit{2-bromopropano}}{CH_3-CHBr-CH_3} + H_2O$$

– Sustitución electrófila:

$$\underset{\textit{Benceno}}{C_6H_6} + Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} \underset{\textit{Bromobenceno}}{C_6H_5Br} + HBr$$

– Deshidratación de alcoholes:

$$\underset{\textit{2-propanol}}{CH_3-CHOH-CH_3} + H_2SO_4/\text{calor} \rightarrow \underset{\textit{Propeno}}{CH_2=CH-CH_3}$$

**35. La deshidratación del 2-metil-2-butanol con ácido sulfúrico produce una mezcla de alquenos en diferente proporción. Escribe los posibles alquenos que se forman y justifica cuál estará en mayor proporción.** PAU

La reacción que tiene lugar es:

$$CH_3-\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CHOH}-CH_2-CH_3 + H_2SO_4/\text{calor} \rightarrow$$

*2-metil-2-butanol*

$$\rightarrow \underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH_2=C}-CH_2-CH_3 + \underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH_3-C}=CH-CH_3$$

*2-metil-1-buteno* *metil-2-buteno*

Siguiendo la regla de Saytzeff, se formará mayoritariamente el metil-2-buteno, ya que el hidrógeno que se elimina del carbono adyacente al carbocatión (el C–2, que sustenta el grupo OH), proviene del carbono que menos hidrógenos tiene, que en este caso es el C–3.

**36. ¿Qué productos se obtendrán al reaccionar el 2-bromo-2-metilbutano con una disolución diluida de hidróxido potásico? ¿A qué se debe esa mezcla de productos?** PAU

La reacción que tiene lugar es:

$$CH_3-\underset{\substack{|\\ Br}}{\overset{\substack{CH_3\\ |}}{C}}-CH_2-CH_3 + KOH_{\text{diluido}} \rightarrow CH_3-\underset{\substack{|\\ OH}}{\overset{\substack{CH_3\\ |}}{C}}-CH_2-CH_3 +$$

*2-bromo-2-metilbutano* *2-metil-2-butanol*

$$+ CH_2=\overset{\substack{CH_3\\ |}}{C}-CH_2-CH_3 + CH_3-\overset{\substack{CH_3\\ |}}{C}=CH-CH_3$$

*2-metil-1-buteno* *2-metil-2-buteno*

Durante la reacción se puede dar un proceso de sustitución nucleófila con la formación del correspondiente alcohol; o un proceso de eliminación con la formación de dos alquenos isómeros.

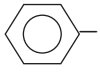
Si el reactivo es débil ($H_2O$) y con disolventes polares, compiten la $SN_1$ y la $E_1$, siendo mayoritaria la $SN_1$

Si el reactivo es más fuerte ($OH^-$) y el disolvente menos polar (acetona), se favorece el mecanismo $E_2$ de forma casi excluyente.

En este caso, podemos suponer una mezcla de ambas reacciones, ya que hay un reactivo nucleófilo fuerte pero con poca concentración (lo que desfavorece la $E_2$) y un disolvente polar (lo que favorece la $SN_1$).

De los dos alquenos, y siguiendo la Regla de Saytzeff, el mayoritario sería el 2-metil-2-buteno.

**37. Completa las siguientes ecuaciones de reacciones redox:**

***a)***  **$-NO_2 \xrightarrow{LiAlH_4}$**

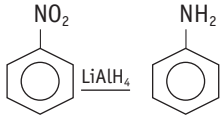
***b)*** **$CH_3-CO-CH_3 \xrightarrow{K_2Cr_2O_7}$**

***c)*** **$CH_3-CH_2-CH_2OH \xrightarrow{KMnO_4}$**

***d)*** **$CH_3-CHOH-CH_3 \xrightarrow{KMnO_4}$**

***e)*** **$CH_3-CH_2-C\equiv N \xrightarrow{NaBH_4}$**

***f)*** **$CH_3-CH_2-COOH \xrightarrow{LiAlH_4}$**

*a)* 

Reducción

*b)* $CH_3-CO-CH_3 \xrightarrow{K_2Cr_2O_7} CH_3-COOH + CO_2$ Oxidación

*c)* $CH_3-CH_2-CH_2OH \xrightarrow{KMnO_4} CH_3-CH_2-COOH$ Oxidación

*d)* $CH_3-CHOH-CH_3 \xrightarrow{KMnO_4} CH_3-CO-CH_3$ Oxidación

*e)* $CH_3-CH_2-C\equiv N \xrightarrow{NaBH_4} CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$ Reducción

*f)* $CH_3-CH_2-COOH \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3-CH_2-CH_2OH$ Reducción

**38. Escribe la ecuación correspondiente a la reacción en medio ácido entre el ácido etanoico y el 2-propanol. Especifica de dónde se obtiene la molécula de agua.**

$$CH_3-COOH + CH_3-CHOH-CH_3 \rightarrow CH_3-COO-\overset{\substack{CH_3\\ |}}{CH}-CH_3 + H_2O$$

*Etanoato de isopropilo*

La molécula de agua se obtiene de la unión del grupo OH del ácido con el H del grupo OH del alcohol.

**39. Escribe la reacción de saponificación del trioleato de glicerina. Justifica la acción limpiadora del producto que se forma.**

La reacción de saponificación sería:

$$\begin{array}{l} CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COO-CH_2 \\ CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COO-CH \\ CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COO-CH_2 \end{array} \rightarrow$$

*Trioleato de glicerina*

$$\rightarrow \underset{\substack{|\\ CH_2OH}}{\overset{\substack{CH_2OH\\ |}}{CHOH}} + 3\ CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COONa$$

*Glicerina* *Oleato de sodio*

Cuando se agita un jabón en el agua se crea una dispersión coloidal en la que las moléculas de jabón forman unos agregados denominados micelas, de manera que las cadenas carbonadas (lipofílicas) se dirigen hacia el centro de las micelas y las cabezas polares (hidrofílicas) se quedan en la superficie, que permanece en contacto con el agua. Estas micelas rodean las gotas de aceite o grasa, quedando atrapadas en el interior de la micela, ya que las colas lipofílicas del jabón se adhieren a la gota de aceite y los extremos hidrofílicos mantienen su contacto con el agua. Cuando se elimina el agua sucia, con ella se están eliminando las gotas de aceite o grasa emulsionadas en su seno.

**40. Determina la composición de una mezcla de metanol y etanol si la combustión de 4,45 g de la misma ha producido 7,63 g de $CO_2$.**

Las ecuaciones de la combustión del metanol y etanol son respectivamente:

$CH_3OH + 3/2\ O_2 \rightarrow CO_2 + 2\ H_2O$

$CH_3{-}CH_2OH + 3\ O_2 \rightarrow 2\ CO_2 + 3\ H_2O$

Llamando $x$ a los gramos de metanol e $y$ a los gramos de etanol, y teniendo en cuenta la estequiometría de las reacciones de combustión, se puede determinar cuántos gramos de $CO_2$ provienen de cada uno de los dos alcoholes:

$x$ g metanol $\cdot \dfrac{1\ \text{mol}}{32\ \text{g}} \cdot \dfrac{44\ \text{g}\ CO_2}{\text{mol metanol}} = 1{,}38\ x$ g $CO_2$ provienen del metanol

$y$ g etanol $\cdot \dfrac{1\ \text{mol}}{46\ \text{g}} \cdot \dfrac{88\ \text{g}\ CO_2}{\text{mol metanol}} = 1{,}91\ y$ g $CO_2$ provienen del etanol

Con esos datos se puede establecer el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} x + \quad\ \ y &= 4{,}45 \\ 1{,}38x + 1{,}91y &= 7{,}63 \end{aligned}$$

Resolviendo el sistema, se comprueba que la mezcla está formada por 1,64 g de metanol y 2,81 g de etanol.

**41. En la combustión de 5,132 g de un hidrocarburo de masa molecular de 78 u, se producen 17,347 g de $CO_2$ y 3,556 g de $H_2O$. Formula y nombra el hidrocarburo.** PAU

La reacción de combustión del hidrocarburo se puede expresar según:

$H_xC_y + z\ O_2 \rightarrow y\ CO_2 + \dfrac{x}{2}\ H_2O$

Como todo el carbono del $CO_2$ proviene del hidrocarburo:

$17{,}347\ \text{g}\ CO_2 \cdot \dfrac{12\ \text{g C}}{44\ \text{g}\ CO_2} = 4{,}731\ \text{g C}$

Y, por tanto, el hidrocarburo tenía: 5,132 − 4,731 = 0,401 g de hidrógeno.

A partir de estos valores:

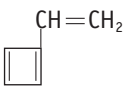
$4{,}731\ \text{g C} \cdot \dfrac{1\ \text{mol C}}{12\ \text{g C}} = 0{,}394$ moles C

$0{,}401\ \text{g H} \cdot \dfrac{1\ \text{mol H}}{1\ \text{g H}} = 0{,}401$ moles H

La fórmula empírica será: CH

La fórmula molecular es $n$ veces la fórmula empírica; en este caso: $n = \dfrac{78}{13}$; $n = 6$.

La fórmula molecular del hidrocarburo es $C_6H_6$, que previsiblemente se refiere al benceno, pero que también podría ser:

– etenil-ciclobutadieno: 

– 1,5-hexadiino: $CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$ (y sus isómeros de posición)

– 1,5-hexadien-3-ino: $CH_2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$

**42. Calcula los gramos de NaOH del 80 % de pureza que se necesitan para saponificar 1 kg de triestearato de glicerina.**

La reacción de saponificación se puede expresar como:

$$\begin{array}{l} CH_3{-}(CH_2)_{16}{-}COO{-}CH_2 \\ CH_3{-}(CH_2)_{16}{-}COO{-}CH \\ CH_3{-}(CH_2)_{16}{-}COO{-}CH_2 \end{array} + 3\ NaOH \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ CHOH \\ CH_2OH \end{array} + 3\ CH_3{-}(CH_2)_{16}{-}COONa$$

Como la M. mol del triestearato de glicerina es 890 g/mol y la del hidróxido sódico es 40 g/mol, se pueden establecer las siguientes relaciones estequiométricas:

$1\,000\ \text{g triestearato} \cdot \dfrac{1\ \text{mol}}{890\ \text{g}} \cdot \dfrac{120\ \text{g NaOH}}{\text{mol triesterato}} \cdot \dfrac{100}{80} = 168{,}5$ g de NaOH comercial se necesitan.

**43. A partir del 1-propanol, escribe la reacción o las reacciones que permiten la obtención de:**

***a)*** **1-cloropropano.** ***b)*** **Propeno.**
***c)*** **Propanal.** ***d)*** **Propano.**
***e)*** **Etanoato de propilo.** ***f)*** **Ácido propanoico.**
***g)*** **2-bromopropano.** ***h)*** **Dipropiléter.**
***i)*** **Butanonitrilo.** ***j)*** **Metilpropiléter.**

Las ecuaciones correspondientes a los procesos de síntesis que nos piden serían:

*a)* $CH_3{-}CH_2{-}CH_2OH + HCl \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2\ Cl\quad H_2O$
(Sustitución nucleófila)

*b)* $CH_3{-}CH_2{-}CH_2OH + H_2SO_4\ cc \xrightarrow{\text{calor}} CH_3{-}CH{=}CH_2 + H_2O$
(Eliminación)

*c)* $CH_3{-}CH_2{-}CH_2OH \xrightarrow{KMnO_4\ (\text{diluido})} CH_3{-}CH_2{-}CHO$
(Oxidación)

*d)* $CH_3{-}CH_2{-}CH_2OH \xrightarrow{H^+/\text{calor}} CH_3{-}CH{=}CH_2$
$CH_3{-}CH{=}CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_3$
(Eliminación + Adición electrófila)

*e)* $CH_3{-}COOH + CH_3{-}CH_2{-}CH_2\ OH \xrightarrow{H^+} CH_3{-}COO{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + H_2O$
(Esterificación)

*f)* $CH_3{-}CH_2{-}CH_2OH \xrightarrow{KMnO_4\ (\text{concentrado})} CH_3{-}CH_2{-}COOH$
(Oxidación)

*g)* $CH_3{-}CH_2{-}CH_2OH + H_2SO_4\ cc \xrightarrow{\text{calor}} CH_3{-}CH{=}CH_2$
$CH_3{-}CH{=}CH_2 + HBr \rightarrow CH_3{-}CHBr{-}CH_3$
(Eliminación + Adición electrófila)

*h)* $2\ CH_3{-}CH_2{-}CH_2OH + H_2SO_4\ (\text{dil})/80^{\circ}C \rightarrow$
$\rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$
(Eliminación)

*i)* $CH_3{-}CH_2{-}CH_2OH + HCl \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2Cl$
$CH_3{-}CH_2{-}CH_2Cl + KCN \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CN$
(Sustitución nucleófila)

*j)* $CH_3{-}CH_2{-}CH_2OH + ICH_3 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}CH_3$
(Sustitución nucleófila)

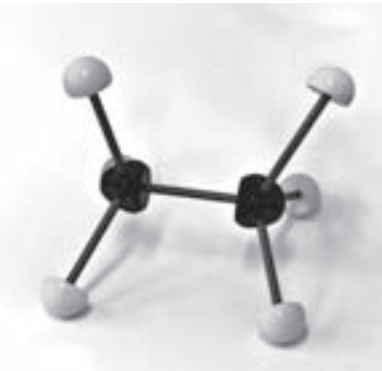
## Cuestiones y problemas

**1. A partir de la hibridación del átomo de carbono, justifica la geometría del etano, el eteno y el etino. Dibuja estas moléculas según un esquema de bolas y varillas.**

Aunque se explica con más detenimiento en la Unidad 2, la Teoría de la Hibridación de Orbitales Atómicos surge para justificar los datos experimentales que se conocían de las longitudes y los ángulos de enlace de moléculas relativamente sencillas; para ello, considera que los orbitales atómicos pueden combinarse entre sí dando lugar a otros nuevos, denominados híbridos, de modo que en los posteriores enlaces se favorezca el máximo solapamiento y se minimice el nivel energético del mismo.

Según eso, las hibridaciones que explicarían la geometría molecular específica del etano, eteno y etino serían:

**– Etano: $CH_3—CH_3$**



En cada carbono hay una combinación del orbital *s* y los tres orbitales *p* para formar 4 orbitales híbridos $sp^3$, equivalentes entre sí, y orientados hacia los vértices de un tetraedro.

Los dos carbonos se unen entre sí mediante un enlace sencillo sigma y cada carbono se une a 3 átomos de hidrógeno, también mediante enlaces sencillos sigma. La geometría molecular sería similar a dos tetraedros unidos entre sí por uno de sus vértices.

**– Eteno: $CH_2=CH_2$**

La combinación del orbital *s* del carbono y 2 orbitales *p* formarían 3 orbitales hibridos $sp^2$, equivalentes, coplanares y con ángulos de 120º entre sí; el otro orbital *p* se mantendría puro, sin hibridar, y perpendicular al plano que forman los tres orbitales híbridos.

Los dos carbonos están unidos entre sí, y a 2 hidrógenos cada uno, mediante enlace sencillo sigma; además, se formaría otro enlace pi intercarbónico por solapamiento lateral de los orbitales *p* sin hibridar.

**– Etino: $CH\equiv CH$**

La combinación del orbital *s* y de un orbital *p* del carbono da lugar a dos orbitales híbridos sp, que se sitúan alineados, con ángulos entre sí de 180º; quedarían otros 2 orbitales *p,* puros, sin hibridar, perpendiculares entre sí y con respecto al eje que contiene a los orbitales híbridos.

Cada carbono del etino utiliza sus dos orbitales **sp** para unirse mediante enlace sigma sencillo con un hidrógeno y con el otro carbono. Los orbitales *p* servirán para formar 2 enlaces «pi» intercarbónicos: uno por encima y por debajo del enlace sigma anterior y el otro, por delante y por detrás de dicho enlace.

**2. Describe la geometría previsible de la molécula de propinal ($HC\equiv C-CHO$).** PAU

La geometría molecular del propinal $H—{}^3C\equiv{}^2C—{}^1CHO$ se puede explicar a partir de la hibridación de orbitales atómicos.

– El C–1 tiene hibridación $sp^2$ y, por tanto, estará unido al C–2, al átomo de O y al átomo de H mediante tres enlaces sencillos sigma, coplanares y que forman un ángulo de 120º entre sí.

– El C–2 tiene hibridación sp, y forma dos enlaces sencillos sigma con el C–1 y con el C–3, con ángulo de 180º entre sí.

– El C–3 también tiene hibridación sp, formando dos enlaces sencillos sigma con el hidrógeno y con el C–2, con ángulo de 180º entre sí.

Además, aunque no afecta a la «geometría molecular», se forma un enlace pi entre el C–1 y el O, por encima y por debajo del enlace sigma, y dos enlaces pi entre el C–2 y el C–3 uno por encima y por debajo del enlace sencillo, y otro por delante y por detrás de dicho enlace.

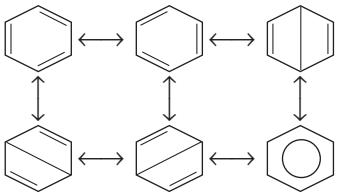
Según eso, la forma de la molécula sería similar a una Y alargada y girada 90º en sentido horario.

**3. En el etano, el enlace intercarbónico mide 1,54 Å; y en el eteno, 1,34 Å. ¿Por qué en el benceno es de 1,39 Å?**

La molécula de benceno está formada por 6 átomos de carbono con hibridación $sp^2$ y 6 átomos de hidrógeno que forman un ciclo hexagonal. Cada carbono está unido a otros dos carbonos y a un hidrógeno mediante enlaces sencillos sigma; además, se forman 3 dobles enlaces $C=C$ alternos (conjugados).

Los 6 electrones pi que forman estos dobles enlaces no están localizados específicamente, sino distribuidos uniformemente alrededor del anillo, por encima y por debajo del plano de la molécula.

Esta deslocalización de los enlaces pi se representa mediante las llamadas formas de resonancia:



Este carácter resonante de los enlaces carbónicos del benceno es lo que explica que su longitud de enlace (1,39 Å) sea intermedia entre el enlace sencillo $C—C$ y el doble $C=C$.

**4. Un aminoácido contiene carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. En un experimento, la combustión completa de 2,175 g de ese aminoácido produjo 3,94 g de $CO_2$ y 1,89 g de $H_2O$. En otro experimento distinto, de 1,873 g del aminoácido se obtuvieron 0,436 g de amoniaco. Calcula:**

***a)*** **La fórmula empírica del aminoácido.**

***b)*** **Si la masa molecular es aproximadamente de 145 u, ¿cuál es su fórmula molecular?**

Si llamamos al aminoácido (A), durante su combustión se han formado:

$$2{,}175 \text{ g (A)} + O_2 \rightarrow 3{,}94 \text{ g } (CO_2) + 1{,}89 \text{ g } (H_2O)$$

Como el carbono del $CO_2$ proviene del aminoácido y el hidrógeno del $H_2O$ también:

$$3{,}94 \text{ g } CO_2 \cdot \frac{12 \text{ g C}}{44 \text{ g } CO_2} = 1{,}07 \text{ g C}$$

$$1{,}89 \text{ g } H_2O \cdot \frac{2 \text{ g H}}{18 \text{ g } H_2O} = 0{,}21 \text{ g H}$$

que lo podemos expresar en forma de porcentaje:

$$\frac{1{,}07 \text{ g C}}{2{,}175 \text{ g (A)}} \cdot 100 = 49{,}4\% \text{ de C}$$

$$\frac{0{,}21 \text{ g H}}{2{,}175 \text{ g (A)}} \cdot 100 = 9{,}65\% \text{ de H}$$

Procediendo de la misma manera con los datos del segundo experimento, tendremos:

$$0{,}436 \text{ g } NH_3 \cdot \frac{14 \text{ g N}}{17 \text{ g } NH_3} = 0{,}36 \text{g N} \rightarrow$$

$$\rightarrow \frac{0{,}36 \text{ g N}}{1{,}873 \text{ g (A)}} \cdot 100 = 19{,}2\% \text{ de N}$$

A partir de estos datos, se obtiene que el porcentaje de oxígeno es del 21,75 %.

Para determinar la fórmula empírica del aminoácido:

$$\text{Carbono: } \frac{49{,}4 \text{ g C}}{12 \text{ g/mol C}} = 4{,}11 \text{ moles de C}$$

$$\text{Hidrógeno: } \frac{9{,}65 \text{ g H}}{1 \text{ g/mol H}} = 9{,}65 \text{ moles de H}$$

$$\text{Nitrógeno: } \frac{19{,}2 \text{ g N}}{14 \text{ g/mol N}} = 1{,}37 \text{ moles de N}$$

$$\text{Oxígeno: } \frac{21{,}75 \text{ g O}}{16 \text{ g/mol O}} = 1{,}36 \text{ moles de O}$$

Dividiendo estos cocientes por el valor más pequeño se obtiene su fórmula empírica.

Fórmula empírica de (A) = $C_3H_7ON$, cuya masa es de 73 u.

Como la fórmula molecular es *n* veces la fórmula empírica, la masa molecular del compuesto también será *n* veces la masa de la fórmula empírica.

En nuestro caso: $n = \frac{145}{73} = 2$

Por tanto, su fórmula molecular será: $(C_3H_7ON)_2 \leftrightarrow C_6H_{14}O_2N_2$

**5. Un compuesto orgánico, con una masa de 164 g/mol, está formado por carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno. Cuando se quemaron 5,00 g del compuesto, se obtuvieron 7,86 g de dióxido de carbono y 1,07 g de agua; el nitrógeno desprendido, recogido sobre agua a 1 030 mmHg y 40 °C, ocupaba un volumen de 1 200 cm³.**

PAU

**Determina la fórmula molecular del compuesto. (Dato: Presión de vapor del agua a 40 °C = 55 mmHg.)**

Todo el carbono del $CO_2$ proviene del hidrocarburo, y todo el hidrógeno del $H_2O$ también.

Por tanto:

$$7{,}86 \text{ g } CO_2 \cdot \frac{12 \text{ g C}}{44 \text{ g } CO_2} = 2{,}14 \text{ g C}$$

$$1{,}07 \text{ g } H_2O \cdot \frac{2 \text{ g H}}{18 \text{ g } H_2O} = 0{,}12 \text{ g H}$$

Para determinar los gramos de nitrógeno que hay en el compuesto utilizamos la ecuación de los gases:

$$pV = n\,R\,T$$

a sabiendas de que la presión real que ejerce el nitrógeno será la presión total que se mide menos la presión del agua a esa temperatura; es decir: 1 035 − 55 = 975 mmHg.

Según eso:

$$n = \frac{pV}{RT};$$

$$n = \frac{975/760 \text{ atm} \cdot 1{,}2 \text{ L}}{0{,}082 \text{ atm} \cdot \text{L/mol} \cdot \text{K} \cdot 313 \text{ K}} = 0{,}06 \text{ moles } N_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow 0{,}06 \text{ mol } N_2 \cdot \frac{28 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 1{,}68 \text{ g N}$$

Y la masa de oxígeno que había en la muestra es:

$$5 - (2{,}14 + 0{,}12 + 1{,}68) = 1{,}06 \text{ g O}$$

A partir de estos datos, para determinar la fórmula empírica del compuesto:

$$2{,}14 \text{ g C} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} = 0{,}178 \text{ moles C}$$

$$2 \text{ g H} \cdot \frac{1 \text{ mol H}}{1 \text{ g H}} = 0{,}12 \text{ moles H}$$

$$1{,}6 \text{ g O} \cdot \frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ g O}} = 0{,}066 \text{ moles O}$$

$$1{,}68 \text{ g N} \cdot \frac{1 \text{ mol N}}{14 \text{ g N}} = 0{,}12 \text{ mol N}$$

Dividiendo entre el valor más pequeño (0,066), se obtiene la fórmula empírica, que en este caso es: $C_3\,H_2\,O\,N_2$.

A la que corresponde una masa de 82 g.

Dividiendo ahora la masa molecular del compuesto entre la masa de la fórmula empírica se halla el número de veces que la fórmula molecular contiene a la fórmula empírica.

En nuestro caso:

$$n = \frac{164}{82} = 2$$

Es decir, la fórmula molecular del compuesto será:

$$(C_3\,H_2\,O\,N_2)_2 \Leftrightarrow C_6\,H_4\,O_2\,N_4$$

**6. Formula y nombra una posible fórmula semidesarrollada para cada uno de los siguientes casos:**

***a)* Un alcohol: $C_3H_8O$**

***b)* Un aldehído: $C_4H_8O$**

***c)* Un ácido carboxílico: $C_2H_4O_2$**

***d)* Una cetona: $C_5H_{10}O$**

***e)* Una amina secundaria: $C_3H_9N$**

***f)* Un éter: $C_3H_8O$**

***g)* Un alcohol insaturado: $C_4H_8O$**

***h)* Un nitrilo: $C_4H_7N$**

Pregunta abierta. Podría ser:

| | |
|---|---|
| *a)* Alcohol: $CH_3—CH_2—CH_2OH$ | 1-propanol |
| *b)* Aldehído: $CH_3—CH_2—CH_2—CHO$ | butanal |
| *c)* Ácido carboxílico: $CH_3—COOH$ ácido | etanoico |
| *d)* Cetona $CH_3—CO—CH_2—CH_2—CH_3$ | 2-pentanona |
| *e)* Amina secundaria: $CH_3—CH_2—NH—CH_3$ | etilmetilamina |
| *f)* Éter: $CH_3—O—CH_2—CH_3$ | etilmetiléter |
| *g)* Alcohol insaturado: $CH_2=CH—CH_2—CH_2OH$ | 3-buten-1-ol |
| *h)* Nitrilo: $CH_3—CH_2—CH_2—C\equiv N$ | butanonitrilo |

**7. Dados los siguientes compuestos: ácido propanoico, propino, propanol y propanamina, justifica para cada uno de ellos:** PAU

***a)* Su tendencia a disolverse en agua.**

***b)* Su carácter ácido o básico.**

***c)* Ordénalos en orden decreciente de punto de ebullición.**

*a)* La solubilidad en agua de los compuestos orgánicos depende de la polaridad del grupo funcional y del tamaño de la cadena carbonada, aunque en estos casos este segundo factor importa menos, ya que son cadenas cortas.

Según eso, el ácido propanoico, el 1-propanol y la 1-propanamina serían totalmente miscibles en agua, mientras que el propino es prácticamente insoluble en agua.

*b)* El ácido propanoico es el que tiene un carácter ácido más acusado, seguido del propino que, ante una base fuerte y en condiciones drásticas, puede ceder su hidrógeno terminal para formar un acetiluro.

El 1-propanol apenas tiene carácter ácido, y la amina, por el contrario, tiene carácter básico.

*c)* Teniendo en cuenta la polaridad del grupo funcional y la masa molecular de cada uno de sus componentes, el orden decreciente sería:

propino < 1-propanamina < 1-propanol < ácido propanoico

(–23 ºC) (+49 ºC) (+97ºC) (+141 ºC)

**8. Formula los siguientes compuestos:**

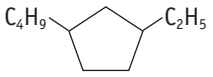
***a)* 4-etil-5-propil-2-octeno**
***b)* 2-isopropilbutadieno**
***c)* 5-metil-3-heptino**
***d)* 5-fenil-3,3-dimetil-1-octen-6-ino**
***e)* 1-butil-3-etilciclopentano**
***f)* 4-etil-3-metilciclohexeno**
***g)* difenilmetano**
***h)* 3-metil-2,4-heptanodiol**
***i)* 3-propil-3-buten-2-ol**
***j)* *p*-propilfenol**
***k)* etenilfeniléter**
***l)* butanodial**
***m)* 2-amino-4-hexenal**
***n)* 2-hidroxi-3-pentanona**
***ñ)* 5-hepten-2-ona**
***o)* ácido 3-oxopentanoico**
***p)* ácido 2,4-dihidroxioctanodioico**
***q)* ácido 4-clorobenzoico**
***r)* acetato de etilo**
***s)* N-metiletilamina**
***t)* 1,3-butanodiamina**
***u)* N-metilpropanamida**
***v)* 3-clorobutanonitrilo**

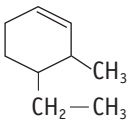
*a)* $CH_3—CH=CH—CH(C_2H_5)—CH(C_3H_7)—CH_2—CH_2—CH_3$

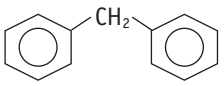
*b)* $CH_2=C(CH_3—CH—CH_3)—CH=CH_2$

*c)* $CH_3—CH_2—C\equiv C—CH(CH_3)—CH_2—CH_3$

*d)* $CH_2=CH—C(CH_3)(CH_3)—CH_2—CH(C_6H_5)—C\equiv C—CH_3$

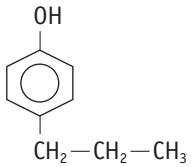
*e)* 


*f)* 


*g)* 


*h)* $CH_3—CHOH—CH—CHOH—CH_2—CH_2—CH_3$ ($CH_3$)

*i)* $CH_3—CHOH—C=CH_2$ ($C_3H_7$)

*j)* 

*k)* $CH_2{=}CH{-}O{-}C_6H_5$

*l)* $OHC{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO$

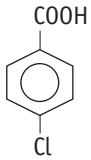
*m)* $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}{-}CHOO$

*n)* $CH_3{-}CHOH{-}CO{-}CH_2{-}CH_3$

*ñ)* $CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_3$

*o)* $CH_3{-}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}COOH$

*p)* $COOH{-}CHOH{-}CH_2{-}CHOH{-}(CH_2)_3{-}COOH$

*q)* 

*r)* $CH_3{-}COO{-}CH_2{-}CH_3$

*s)* $CH_3{-}NH{-}CH_2{-}CH_3$

*t)* $NH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}{-}CH_3$

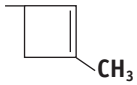
*u)* $CH_3{-}CH_2{-}CO{-}NH{-}CH_3$

*v)* $CH_3{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}{-}CH_2{-}C{\equiv}N$

**9. Nombra los siguientes compuestos:**

***a)*** $CH_3{-}CH{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3$

***b)*** $CH_2{=}CH{-}$ $-CH_3$

***c)*** $CH_3{-}CH_2$  $CH_3$

***d)*** $CH_3{-}CHCl{-}CHCl{-}CH{=}CH_2$

***e)*** $CH_3{-}CH{=}CH{-}CHOH{-}CH_3$

***f)*** $CH_3{-}C{\equiv}C{-}CHO$

***g)*** $CH_3{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}CO{-}CH_2{-}CO{-}CH_3$

***h)*** $COOH{-}CHOH{-}CHOH{-}COOH$

***i)*** $CH_3{-}\underset{\underset{NO_2}{|}}{CH}{-}CO{-}CH_3$

***j)*** $CH_3{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}{-}COOH$

***k)*** $CH_3{-}CH_2{-}C{\equiv}N$

***l)*** $CH_3{-}CH_2{-}CONH{-}CH_3$

***m)*** $CH_2Cl{-}CH_2{-}COO{-}$

***n)*** $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_3$

***ñ)*** $-COOH$

***o)*** $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CONH_2$

***p)*** $CH_3{-}CH{=}CCl{-}COO{-}CH{=}CH_2$

***q)*** $CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}CH_2NH_2$

***r)*** $Cl_3C{-}CH_3$

***s)*** $CH_3{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH_2{-}CONH{-}CH_3$

***t)*** $CH_2OH{-}CHOH{-}CHOH{-}CHO$

***u)*** $CH_2{=}CH{-}\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}{-}CH_2{-}C{\equiv}N$

***v)*** $NO_2CH_2{-}CH{=}CH{-}\underset{\underset{NO_2}{|}}{CH}{-}CH_2{-}COOH$

*a)* 3-metil-2-hepten-4-ino

*b)* 1-etenil-4-metilbenceno

*c)* 3-etil-1-metilciclobuteno

*d)* 3,4-dicloro-1-penteno

*e)* 3-penten-2-ol

*f)* 2-butinal

*g)* 5-metil-2,4-hexanodiona

*h)* ácido 2,3-dihidroxibutanodioico

*i)* 3-nitrobutanona

*j)* ácido 2-amino-3-metilbutanoico

*k)* propanonitrilo

*l)* N-metilpropanamida

*m)* 3-cloropropanoato de fenilo

*n)* etilpropiléter

*ñ)* ácido benzoico

*o)* butanamida

*p)* 2-cloro-2-butenoato de etenilo

*q)* 1-amino-5-hexin-3-ona

*r)* 1,1,1-tricloroetano

*s)* N-metil-6-metil-3-oxo-4-heptenamida

*t)* trihidroxibutanal

*u)* 3-amino-4-pentenonitrilo

*v)* ácido 3,6-dinitro-4-hexenoico

**10. Formula y nombra en cada caso:**

***a)*** **Un alcano que presente isomería de cadena.**

***b)*** **Un derivado halogenado que presente isomería de posición.**

***c)*** **Un compuesto oxigenado con isomería de función.**

***d)*** **Un aldehído insaturado con isomería cis-trans.**

***e)*** **Un alcohol con isomería óptica.**

Pregunta abierta. Por ejemplo:

*a)* $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ *n-butano*

$CH_3-CH(CH_3)-CH_3$ *metilpropano*

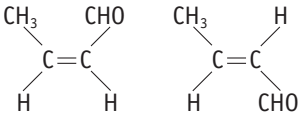
*b)* $CH_3-CHCl-CH_3$ *2-cloropropano*

$CH_3-CH_2-CH_2Cl$ *1-cloropropano*

*c)* $CH_3-CO-CH_3$ *propanona*

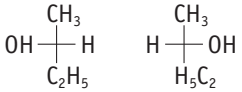
$CH_3-CH_2-CHO$ *propanal*

*d)* $CH_3-CH=CH-CHO$ *2-butenal*



*isómero cis* *isómero trans*

*e)* $CH_3-{}^*CHOH-CH_2-CH_3$ *2-butanol*



*enantiómeros*

**11. Para la fórmula molecular $C_5H_{10}O$, formula y nombra dos posibles isómeros de:**

***a)*** **Posición.** ***b)*** **Cadena.**

***c)*** **Función.** ***d)*** **Geométricos.**

***e)*** **Ópticos.**

Esa fórmula molecular, $C_5H_{10}O$, puede corresponder a los siguientes isómeros:

*a)* Isómeros de posición:

$CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_3$ *2-pentanona*

$CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_3$ *3-pentanona*

*b)* Isómeros de cadena:

$CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_3$ *2-pentanona*

$CH_3-CO-CH(CH_3)-CH_3$ *metilbutanona*

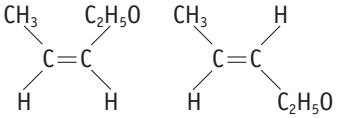
*c)* Isómeros de función:

$CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_3$ *2-pentanona*

$CH_2=CH-O-CH_2-CH_2-CH_3$ *etenilpropiléter*

*d)* Isómeros geométricos:

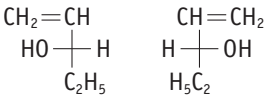
$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2OH$ *3-penten-1-ol*



*isómero cis* *isómero trans*

*e)* Isómeros ópticos:

$CH_2=CH-{}^*CHOH-CH_2-CH_3$ *1-penten-3-ol*



*enantiómeros*

**12. Indica el tipo de isomería estructural que pueden presentar los siguientes compuestos:**

***a)*** **2-hexeno;** ***b)*** **3-hexanamina;** ***c)*** **ciclohexeno.**

*a) 2-hexeno* ⇔ $CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_3$ ($C_6H_{12}$)

– Isómero de posición: 3-hexeno ⇔
⇔ $CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_3$

– Isómero de cadena: 4-metil-2-penteno ⇔
⇔ $CH_3-CH=CH(CH_3)-CH_2-CH_3$

– Isómero de función: ciclohexano ⇔

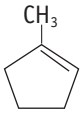
*b) 3-hexanamina* ⇔ $CH_3-CH_2-CH(NH_2)-CH_2-CH_2-CH_3$ ($C_6H_{15}N$)

– Isómero de posición: 2- hexanamina ⇔
⇔ $CH_3-CH(NH_2)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

– Isómero de cadena: 3,3-dimetil-1-butanamina ⇔
⇔ $CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-CH_2-NH_2$

*c) Ciclohexeno* ⇔ ($C_6H_{10}$)

– Isómero de función: 2-hexino ⇔
⇔ $CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$

– Isómero de cadena: metilciclopenteno ⇔ 

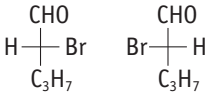
**13. Señala los carbonos asimétricos de los siguientes compuestos y representa sus posibles isómeros ópticos:**

***a)*** **2-bromo-3-metilbutanal**

***b)*** **3-bromo-2-metilbutanal**

Las fórmulas de esas moléculas son:

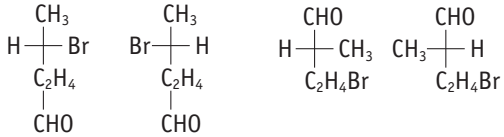
*a)* $CH_3-CH(CH_3)-{}^*CH(Br)-CHO$ *2-bromo-3-metilbutanal*



*enantiómeros*

*b)* $CH_3-{}^*CH(Br)-{}^*CH(CH_3)-CHO$ *3-bromo-2-metilbutanal*

Al tener 2 carbonos asimétricos, tendrá $2^2 = 4$ isómeros ópticos:



**14.** ⇒ PAU ***a)*** **Deduce la fórmula de una sustancia de masa molecular 60 u y que está compuesta por un 60 % de carbono, un 13,3 % de hidrógeno y el resto de oxígeno.**

***b)* Nombra tres isómeros de dicha sustancia.**

*a)* A partir de los porcentajes de los elementos que tiene la sustancia:

$$60\ \text{g C} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{12\ \text{g C}} = 5\ \text{moles C}$$

$$13{,}3\ \text{g H} \cdot \frac{1\ \text{mol H}}{1\ \text{g H}} = 13{,}3\ \text{moles H}$$

$$26\ \text{g O} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16\ \text{g O}} = 1{,}67\ \text{moles O}$$

Dividiendo entre 1,67 se obtiene la fórmula empírica: $C_3H_8O$

Como la masa de la fórmula empírica (60 u) coincide con la masa molecular (60 u), significa que ambas fórmulas son iguales; es decir, su fórmula molecular es: $C_3H_8O$.

*b)* Tres compuestos, isómeros entre sí, serían:

$CH_3—CH_2—CH_2OH$ *1-propanol* $CH_3—CHOH—CH_3$ *2-propanol* $CH_3—O—CH_2—CH_3$ *etilmetiléter*

**15. Formula y nombra todos los isómeros que resultan de sustituir, en el 3-metilpentano, un hidrógeno por un cloro en distintas posiciones. Justifica cuál presentará isomería óptica.** PAU

El 3-metilpentano es $CH_3—CH_2—CH(CH_3)—CH_2—CH_3$

Los posibles derivados monoclorados serían:

*a)* $CH_2Cl—CH_2—*CH(CH_3)—CH_2—CH_3$ 1-cloro-3-metilpentano

*b)* $CH_3—*CH(Cl)—*CH(CH_3)—CH_2—CH_3$ 2-cloro-3-metilpentano

*c)* $CH_3—CH_2—C(Cl)(CH_3)—CH_2—CH_3$ 3-cloro-3-metilpentano

*d)* $CH_3—CH_2—CH(CH_2Cl)—CH_2—CH_3$ 2-etil-1-clorobutano

Además:

– El compuesto *a)* tiene dos isómeros ópticos, ya que el C–3 es asimétrico.

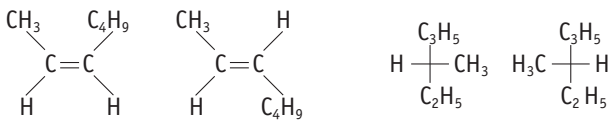
– El compuesto *b)* tiene cuatro isómeros ópticos, ya que el C–2 y el C–3 son asimétricos.

**16. Formula todos los estereoisómeros posibles del 4-metil-2-hexeno; indica el tipo de isomería en cada caso.**

A partir de la fórmula del 4-metil-2-hexeno ⇔

⇔ $CH_3—CH=CH—*CH(CH_3)—CH_2—CH_3$

Se comprueba que tiene dos isómeros *cis-trans* y para cada uno de ellos, dos isómeros ópticos, ya que el C–4 es asimétrico:



*isómero cis* *isómero trans* *enantiómeros*

**17. ¿Qué diferencia hay entre una mezcla racémica y una forma meso?** PAU

Las dos son ópticamente inactivas. La mezcla racémica por compensación entre los giros levógiro y dextrógiro de los dos enantiómeros; la forma meso es inactiva por naturaleza, ya que la molécula no es asimétrica, pues tiene plano de simetría y es idéntica a su imagen especular.

**18. *a)* ¿Qué se entiende por radical libre? ¿A qué debe su reactividad?**

***b)* Escribe tres factores que favorezcan las reacciones a través de radicales libres.**

*a)* El radical libre es una especie química con un electrón desapareado, que normalmente se ha generado por la ruptura homolítica de un enlace covalente. Su reactividad surge de su propia inestabilidad, ya que al tener un electrón desapareado tiende a cederlo o compartirlo para formar enlace covalente.

*b)* Se favorecen las reacciones a través de radicales libres cuando:

– Los enlaces de los sustratos y reactivos son poco polares.

– Se usan peróxidos para iniciar la reacción.

– Se realiza en fase gaseosa y en presencia de luz UV.

**19. Escribe la ecuación correspondiente a la reacción entre el 1-clorobutano y el hidróxido potásico diluido y contesta a las siguientes cuestiones:** PAU

***a)* ¿Cuál es el sustrato y cuál el reactivo?**

***b)* ¿Qué tipo de reacción es? ¿Por qué se denomina así?**

La ecuación de la reacción química sería:

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2Cl + KOH \rightarrow CH_3—CH_2—CH_2—CH_2OH + KCl$

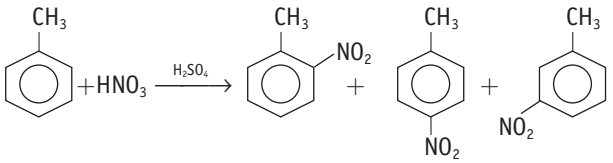
*a)* El sustrato es el 1-clorobutano, y el reactivo el hidróxido potásico.

*b)* Es una reacción de sustitución nucleófila. Se denomina así porque el reactivo atacante (nucleófilo) busca zonas del sustrato de baja densidad electrónica ($C^{\delta+}$), como ocurre en la unión C—Cl, ya que el enlace está distorsionado debido a la mayor electronegatividad del cloro con respecto al carbono. El reactivo $OH^-$ «sustituye» al cloro del sustrato para formar el correspondiente alcohol.

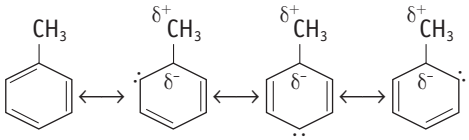
**20. *a)* En la nitración del tolueno (metilbenceno), el grupo nitro ($—NO_2$) se distribuye según la siguiente proporción: *orto*- 57 %; *meta*- 3 % y *para*- 40 %. Explica a qué se deben esas diferencias.**

***b)* En la nitración del *terc*-butilbenceno (metilpropilbenceno), esos porcentajes son: *orto*- 12 %; *meta*- 8 % y *para*- 80 %. ¿Cómo justificas esa modificación en los porcentajes?**

*a)* La nitración del tolueno se puede expresar según:

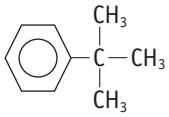


Los grupos +I, como es el grupo metilo $-CH_3$, activan el anillo bencénico hacia posiciones *orto* y *para*, lo que facilita el ataque del reactivo electrófilo en esas posiciones:



Hay mayor proporción del compuesto *orto* porque son dos los carbonos que pueden ser atacados por el grupo electrófilo $NO^+$, mientras que la activación en la posición *para* solo afecta a un carbono.

Además, como la posición *meta* no se activa, apenas hay ese derivado nitrado.



*terc*-butilbenceno

*b)* Este es el *terc*-butilbenceno. Ahora hay un impedimento estérico para que el grupo $NO_2^+$ pueda atacar a los dos carbonos adyacentes al radical alquilo; de ahí que sea mayoritariamente la forma *para* la que se forme.

**21. Contesta razonadamente:**

***a)* ¿Para qué se utilizan los peróxidos en las adiciones radicálicas?**

***b)* Enuncia la regla de Markownikoff. ¿En qué tipos de reacciones se emplea?**

***c)* ¿Por qué las adiciones nucleófilas son características de los aldehídos y cetonas?**

***d)* Cuando en una eliminación se pueden obtener dos alquenos, ¿qué isómero aparece en mayor proporción? ¿Qué ley empírica estás utilizando?**

***e)* ¿Qué sustancias se suelen utilizar en las reacciones de oxidación de un alcohol primario a un ácido? ¿Y en las de reducción del ácido a alcohol?**

***f)* ¿Por qué las reacciones de combustión distinguen a los compuestos orgánicos de los inorgánicos?**

*a)* Porque los peróxidos generan radicales libres con facilidad, y por tanto facilitan y promueven las reacciones con mecanismo radicálico.

*b)* Cuando se adiciona un reactivo asimétrico en una adición electrófila, la parte electropositiva del reactivo se une al carbono más hidrogenado y la parte electronegativa al carbocatión correspondiente. De ahí, que de los posibles isómeros que se forman, uno sea más abundante que los demás.

*c)* Porque esas reacciones se producen cuando son atacados dobles o triples enlaces polarizados en los que el carbono tiene una ligera carga positiva. Y esa característica acompaña al grupo carbonilo $^{\delta+}C{=}O^{\delta-}$ de los aldehídos y las cetonas, debido al desplazamiento del par electrónico *pi* hacia el átomo de oxígeno.

*d)* Al formarse el doble enlace entre el carbono que pierde el átomo o grupo atómico electronegativo y uno de los carbonos adyacentes, el hidrógeno que cede este carbono sale mayoritariamente del carbono más sustituido (con menos hidrógenos). Es la llamada Regla de Saytzeff.

*e)* Como oxidantes, permanganatos y dicromatos ($KMnO_4$ y $K_2Cr_2O_7$); como reductores hidruros dobles de metales alcalinos ($AlLiH_4$ y $NaBH_4$).

*f)* Porque los compuestos inorgánicos no se «queman» convirtiéndose en $CO_2$ y $H_2O$; simplemente, se descomponen con el calor. Ejemplo: $CaCO_3 \rightarrow CO_2 + CaO$

**22.** PAU ***a)* Formula las sustancias orgánicas que aparecen en las reacciones siguientes:**

**I) 2-buteno + bromo → 2,3-dibromobutano**

**II) 1-propanol + ác. bromhídrico → 1-bromopropano + agua**

**III) cloroeteno + calor/UV → PVC**

***b)* Identifica en ellas alguna especie nucleófila y alguna electrófila. Diferencia también las reacciones de sustitución y de adición.**

*a)* Las reacciones que nos piden son:

I) $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + Br_2 \rightarrow CH_3{-}CHBr{-}CHBr{-}CH_3$

II) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2OH + HBr \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2Br + H_2O$

III) $ClCH{=}CH_2 + \text{calor/UV} \rightarrow$
$\rightarrow \cdots{-}CH(Cl){-}CH_2{-}CH(Cl){-}CH_2{-}CH(Cl){-}CH_2{-}\cdots$

*b)* En la reacción I), el $Br_2$ es un reactivo electrófilo que ataca el doble enlace C=C; según eso, es una adición electrófila.

En la reacción II), el HBr actúa como reactivo nucleófilo que sustituye al grupo OH del alcohol; es, por tanto, una sustitución nucleófila.

En la reacción III), la ruptura del doble enlace C=C es homolítica y, por tanto, es una adición radicálica.

**23.** PAU **Discute, razonadamente, si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones referidas a la reactividad de los alcoholes:**

***a)* Tienen carácter ácido débil.**

***b)* Por deshidratación intramolecular dan alquenos en una reacción de eliminación.**

***c)* No pueden dar reacciones de sustitución electrófila.**

***d)* Los alcoholes primarios se oxidan fácilmente, pudiéndose llegar a obtener un ácido del mismo número de átomos de carbono.**

*a)* Sí, ya que debido al carácter polar del enlace OH, pueden ceder el hidrógeno, cuando reaccionan con un metal o un hidruro, dando la correspondiente sal. Ejemplo:

$CH_3{-}CH_2OH + Na \rightarrow CH_3{-}CH_2O^-\,Na^+ + 1/2\,H_2$
*Etóxido de sodio*

*b)* Sí; es una reacción de eliminación que se favorece con calor y con un ácido que ayuda a protonar el grupo hidroxilo (habitualmente ácido sulfúrico, por su carácter deshidratante). Ejemplo:

$CH_3{-}CHOH{-}CH_3 + H_2SO_4/\text{calor} \rightarrow CH_3{-}CH{=}CH_2 + H_2O$
*2-propanol* *Propeno*

*c)* Es cierto; no dan reacciones de sustitución electrófila, sino de sustitución nucleófila, en las que pierden su grupo OH y lo sustituyen por un átomo o grupo atómico nucleófilo. Ejemplo:

$$\underset{\textit{2-butanol}}{CH_3{-}CH_2{-}CHOH{-}CH_3} + HBr \rightarrow \underset{\textit{2-bromobutano}}{CH_3{-}CH_2{-}CHBr{-}CH_3} + H_2O$$

*d)* Sí; utilizando $KMnO_4$ y $K_2Cr_2O_7$ como agentes oxidantes. Ejemplo:

$$\underset{\textit{1-butanol}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2OH} \xrightarrow{KMnO_4\ (diluido)} \underset{\textit{butanal}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO}$$

**24. A partir del 2-butanol, escribe las ecuaciones y nombra los productos obtenidos en los procesos de:**

***a)* Combustión.**

***b)* Oxidación suave.**

***c)* Deshidratación en caliente con ácido sulfúrico.**

***d)* Reacción con el ácido bromhídrico.**

***e)* Reacción con el ácido etanoico en medio ácido.**

El 2-butanol es $CH_3{-}CH_2{-}CHOH{-}CH_3$.

Las ecuaciones correspondientes a los procesos que nos indican serán:

*a)* Combustión:

$$CH_3{-}CH_2{-}CHOH{-}CH_3 + 6\ O_2 \rightarrow 4\ CO_2 + 5\ H_2O$$

*b)* Oxidación suave:

$$CH_3{-}CH_2{-}CHOH{-}CH_3 \xrightarrow{KMnO_4\ (diluido)} \underset{\textit{butanona}}{CH_3{-}CH_2{-}CO{-}CH_3}$$

*c)* Deshidratación:

$$CH_3{-}CH_2{-}CHOH{-}CH_3 \xrightarrow[180\ °C]{\text{ácido sulfúrico concentrado}} \underset{\textit{1-buteno (minoritario)}}{CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2} + H_2O + \underset{\textit{2-buteno (mayoritario)}}{CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3}$$

*d)* Sustitución nucleófila:

$$CH_3{-}CH_2{-}CHOH{-}CH_3 + HBr \rightarrow \underset{\textit{2-bromobutano}}{CH_3{-}CH_2{-}CHBr{-}CH_3} + H_2O$$

*e)* Esterificación:

$$CH_3{-}COOH + CH_3{-}CH_2{-}CHOH{-}CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\textit{etanoato de 1-metilpropilo}}{CH_3{-}COO{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}CH_2{-}CH_3} + H_2O$$

**25. Escribe un ejemplo representativo de cada una de las siguientes reacciones orgánicas. Formula y nombra los reactivos implicados y los productos que se obtienen:**

***a)* Reacción de sustitución de derivados halogenados por grupos hidroxilo.**

***b)* Reacción de esterificación.**

***c)* Reacción de eliminación (alcoholes con $H_2SO_4$ cc).**

***d)* Reacción de oxidación de alcoholes primarios.**

***e)* Reacción de reducción de cetonas.**

***f)* Reacción de cloración del benceno.**

***g)* Reacción de combustión del octano.**

Pregunta abierta. Serían válidas, por ejemplo:

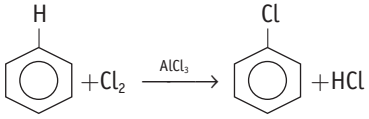
*a)* $\underset{\textit{1-bromopropano}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2Br} + NaOH \rightarrow \underset{\textit{1-propanol}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2OH} + NaBr$

*b)* $\underset{\textit{Ácido etanoico}}{CH_3{-}COOH} + \underset{\textit{1-propanol}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2OH} \xrightarrow{H^+} \underset{\textit{Etanoato de propilo}}{CH_3{-}COO{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3} + H_2O$

*c)* $\underset{\textit{2-propanol}}{CH_3{-}CHOH{-}CH_3} + H_2SO_4/calor \rightarrow \underset{\textit{Propeno}}{CH_3{-}CH{=}CH_2} + H_2O$

*d)* $\underset{\textit{1-butanol}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2OH} \xrightarrow{KMnO_4\ (diluido)} \underset{\textit{Butanal}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO}$

*e)* $\underset{\textit{Propanona}}{CH_3{-}CO{-}CH_3} + H_2 \xrightarrow{NaBH_4} \underset{\textit{2-propanol}}{CH_3{-}CHOH{-}CH_3}$

*f)* 


*g)* $C_8H_{18} + 25/2\ O_2 \rightarrow 8\ CO_2 + 9\ H_2O$

## Para profundizar

**26. Completa las siguientes ecuaciones químicas, clasificándolas como sustitución, adición, eliminación, esterificación, combustión...** (PAU)

***a)* propeno + HBr ⟶**

***b)* benceno + clorometano $\xrightarrow{H^+/AlCl_3}$**

***c)* 2-bromo-2-metilbutano + KOH/etanol ⟶**

***d)* etano + $Cl_2$ $\xrightarrow{U\ V}$**

***e)* propanal + HCN ⟶**

***f)* butan-2-ol + $H_2SO_4$ $\xrightarrow{calor}$**

***g)* bromuro de tercbutilo + NaOH ⟶**

***h)* ácido propanoico + etanol $\xrightarrow{H^{\oplus}}$**

***i)* n ($CH_2{=}CHCl$) $\xrightarrow{peróxidos}$**

***j)* $C_2H_6O + O_2$ ⟶**

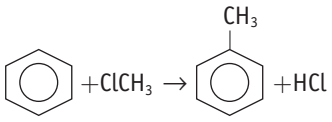
***k)* etilbenceno + $HNO_3$ + $H^+$ ⟶**

***l)* etanol + $H_2SO_4$ (dil) $\xrightarrow{80\ °C}$**

***m)* tripalmiteato de glicerina + 3 NaOH ⟶**

Las reacciones que nos proponen se pueden representar según:

*a)* $CH_3{-}CH{=}CH_2 + HBr \rightarrow CH_3{-}CHBr{-}CH_3$ (Adición electrófila)

*b)* 

(Sustitución electrófila)

*c)* $CH_3{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}Br{-}CH_2{-}CH_3 + KOH/etanol \rightarrow$

$\rightarrow CH_3{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}CH{-}CH_3 + KBr + H_2O$ (Eliminación)

*d)* $CH_3-CH_3 + Cl_2$ (UV/calor) $\rightarrow CH_3-CH_2Cl + CH_2Cl-CH_2Cl + \ldots$ (Sustitución radicálica)

*e)* $CH_3-CH_2-CHO + HCN \rightarrow CH_3-CH_2-CH(OH)-CN$ (Adición nucleófila)

*f)* $CH_3-CH_2-CHOH-CH_3 + H_2SO_4$ cc/calor $\rightarrow$
$\rightarrow CH_3-CH=CH-CH_3$ (mayoritario)
$+ \quad + H_2O$ (Eliminación)
$CH_3-CH_2-CH=CH_2$ (minoritario)

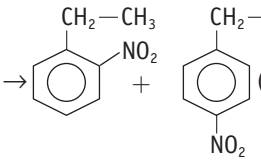
*g)* $(CH_3)_3-CBr + NaOH$/acetona $\rightarrow (CH_3)_2-C=CH_2 + NaBr + H_2O$ (Eliminación)

*h)* $CH_3-CH_2-COOH + CH_3-CH_2OH \xrightarrow{H+} CH_3-CH_2-COO-CH_2-CH_3$ (Esterificación)

*i)* $n\ (CH_2=CHCl) \xrightarrow{\text{peróxidos}} \ldots[-CH_2-CH(Cl)-]_n\ldots$ (Polimerización)

*j)* $C_2H_6O + 3\ O_2 \rightarrow 2\ CO_2 + 3\ H_2O$ (Combustión)

*k)* $C_6H_5-CH_2-CH_3 + HNO_3 + H^+ \rightarrow$




(Sustitución electrófila, en *orto* y *para*)

*l)* $2\ CH_3-CH_2OH + H_2SO_4$(dil) $\rightarrow CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3 + H_2O$ (Eliminación)

*m)* Saponificación (Hidrólisis básica):

$$\begin{array}{l} CH_3-(CH_2)_{14}-COO-CH_2 \\ CH_3-(CH_2)_{14}-COO-CH + 3\ NaOH \rightarrow \\ CH_3-(CH_2)_{14}-COO-CH_2 \end{array}$$

$$\rightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ CHOH + 3\ CH_3-(CH_2)_{14}-COONa \\ CH_2OH \end{array}$$

**27. Razona si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones:**

***a)* Los hidrocarburos saturados pueden adicionar átomos de cloro.**

***b)* Los hidrocarburos etilénicos dan reacciones de adición con los halogenuros de hidrógeno.**

***c)* El benceno es proclive a dar reacciones de sustitución nucleófila.**

***d)* El etanol puede dar un éter en reacción con ácido sulfúrico diluido.**

***e)* Las reacciones radicálicas se favorecen si ocurren en fase gaseosa.**

***f)* En las reacciones de eliminación, el hidrógeno sale del carbono más sustituido.**

***g)* La hidrólisis básica de un éster es precursora de los jabones.**

***h)* Con la Regla de Markownikoff se determina el isómero más probable en una adición electrófila.**

***i)* El eteno puede producir reacción de adición.**

***j)* Los alcoholes se reducen a ácidos orgánicos.**

***k)* La deshidratación del etanol por ácido sulfúrico produce eteno.**

*a)* No; ya que no hay dobles enlaces. En todo caso, se sustituirían átomos de hidrógeno por átomos de cloro.

*b)* Sí; es una reacción típica de adición electrófila, formándose el correspondiente derivado halogenado.

*c)* No; la reacción típica del benceno es la sustitución electrófila, ya que el anillo bencénico tiene alta densidad electrónica.

*d)* Sí; si las condiciones de eliminación no son muy drásticas (ácido sulfúrico concentrado y 200 ºC), se puede formar el dietiléter.

*e)* Sí, ya que se favorecen los choques entre las partículas y la ruptura homolítica de sus enlaces.

*f)* No; el hidrógeno sale del carbono que menos hidrógenos tiene, es decir, el menos sustituido (Regla de Saytzeff).

*g)* Sí; es la denominada reacción de saponificación, o hidrólisis básica.

*h)* Sí; en reactivos asimétricos, la parte negativa del reactivo se une al carbocatión más estable y la parte positiva (normalmente H) al otro carbono, más hidrogenado.

*i)* Sí, puede dar reacciones de adición radicálica o de adición electrófila, según sean las condiciones de reacción y el reactivo que actúe.

*j)* No; los alcoholes se oxidan a ácidos orgánicos y se reducen a hidrocarburos.

*k)* Sí en condiciones drásticas de temperatura (200 ºC) y ácido sulfúrico concentrado. En condiciones de reacción más suaves, los alcoholes primarios no se convierten en alquenos, sino que forman éteres.

**28. Las algas rojas se han especializado en elaborar compuestos halogenados como sistema defensivo para no ser comidas, con estructuras similares a la que se indica:** PAU

$$CH_3-CH(Br)-CH_2-CHOH-CH_2-CH_3$$

***a)* Indica si dicho compuesto posee carbonos quirales. Señálalos con un asterisco.**

***b)* Indica las hibridaciones de los carbonos C-3 y C-5, razonando la respuesta.**

***c)* Si ese compuesto por reacción da lugar a la formación de un doble enlace entre los carbonos C-2 y C-3, más una molécula de agua, ¿de qué tipo de reacción se trata? Escribe su ecuación correspondiente.**

*a)* La sustancia sintetizada por las algas es el 5-bromo-3-hexanol:

$$CH_3-{*}CH(Br)-CH_2-{*}CHOH-CH_2-CH_3$$

y tiene 2 carbonos quirales: el C–3 y el C–5.

*b)* En ambos casos tienen hibridación $sp^3$, ya que forman 4 enlaces sencillos sigma dirigidos a los vértices de un tetraedro.

*c)* Es una reacción de eliminación (deshidratación de un alcohol) que se favorece en presencia de ácido sulfúrico y calor. La reacción sería:

$CH_3-{}^*CH(Br)-CH_2-{}^*CHOH-CH_2-CH_3 + H_2SO_4/\text{calor} \rightarrow$
$\rightarrow CH_3-{}^*CH(Br)-CH_2-CH=CH-CH_3 + H_2O$

**29. Al reaccionar el 2-bromobutano con KOH concentrado, se obtienen tres isómeros alquénicos. Escribe sus fórmulas y justifica cuál de ellos estará en mayor proporción.**

*a)* La reacción de eliminación que tiene lugar se puede expresar según:

$$CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-CH_2-CH_3 + KOH \rightarrow$$
$$\rightarrow \underset{\textit{1-buteno}}{CH_2=CH-CH_2-CH_3} + \underset{\textit{2-buteno}}{CH_3-CH=CH-CH_3} + KBr + H_2O$$

Se obtiene el 1-buteno y el 2-buteno, que a su vez tendrá isómero *cis* e isómero *trans*.

Estará en mayor proporción el 2-buteno (Regla de Saytzeff), y de sus isómeros el isómero *trans* por cuestiones estéricas.

**30. El alcohol terc-butílico $(CH_3)_3-C-OH$ reacciona con la misma velocidad con el HCl, HBr y HI para formar el derivado halogenado correspondiente. Sin embargo, para el 1-butanol la velocidad varía según: HI > HBr > HCl. ¿A qué se debe esa diferencia?** PAU

En el primer caso, la reacción es una sustitución nucleófila unimolecular ($S_N1$), ya que el carbocatión que se forma es muy estable; por eso, la cinética solo depende de la concentración del sustrato y no de la del reactivo, y es indiferente el hidrácido que ataque al sustrato.

En el segundo caso, es más probable la sustitución nucleófila bimolecular ($S_N2$), y por tanto la velocidad de la reacción depende de la concentración del sustrato y del reactivo. A igualdad de concentración de este último, se favorece la reacción cuanto más débil sea el enlace, ya que indicaría que la capacidad nucleófila del reactivo es mayor.

**31. *a)* Escribe la reacción que se produce al tratar 2-butanol con ácido sulfúrico, en caliente, justificando cuál será el producto mayoritario obtenido.** PAU

***b)* Formula los estereoisómeros correspondientes, tanto al compuesto de partida como al producto de reacción mayoritario, especificando el tipo de isomería en cada caso.**

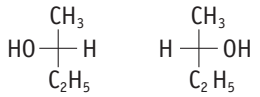
*a)* La reacción que tiene lugar se puede expresar como:

$$\underset{\textit{2-butanol}}{CH_3-CHOH-CH_2-CH_3} + H_2SO_4/\text{calor} \rightarrow$$
$$\rightarrow \underset{\textit{2-buteno}}{CH_3-CH=CH-CH_3} + \underset{\textit{1-buteno}}{CH_2=CH-CH_2-CH_3}$$

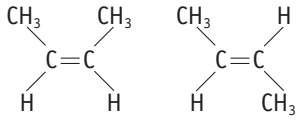
Es una deshidratación de un alcohol secundario que se suele realizar con un mecanismo unimolecular ($E_1$) debido a la estabilidad del carbocatión que se forma.

El alqueno mayoritario sería el 2-buteno, ya que, siguiendo la Regla de Saytzeff, el hidrógeno que sale del sustrato lo hace del carbono menos sustituido (el carbono que menos hidrógenos tiene).

*b)* El 2-butanol tiene un carbono asimétrico, el C–2, y por tanto dos isómeros ópticos, enantiómeros entre sí:



El 2-buteno, tiene dos isómeros geométricos *cis-trans:*



*Isómero-cis* *Isómero-trans*

**32. El 2-metil-1-buteno reacciona con el ácido bromhídrico para dar dos halogenuros de alquilo.**

***a)* ¿Qué tipo de reacción orgánica es?**

***b)* ¿Cuál será su mecanismo más probable?**

***c)* Justifica cuál de los halogenuros estará en mayor proporción en función de la estabilidad de los intermedios de reacción. ¿Qué regla se cumple?**

*a)* Es una reacción de adición electrófila al doble enlace C=C; su ecuación sería:

$$CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH_2-CH_3 + HBr \rightarrow$$
$$\rightarrow \underset{\underset{Br}{|}}{CH_2}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_3 + CH_3-\overset{\overset{Br}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2-CH_3$$

*1-bromo-2metilbutano* *2-bromo-2metilbutano*

*b)* El mecanismo más probable es unimolecular, con un primer paso, más lento, que supone la ruptura del enlace C=C por la adición del $H^+$ y la formación de un carbocatión; en el segundo paso se adiciona el ion negativo $Br^-$ a dicho carbocatión.

*c)* Estará en mayor proporción el compuesto que estabilice mejor el carbocatión durante el proceso de la reacción. De las dos posibilidades que hay:

$$CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH_2-CH_3 + H^+\ Br^- \rightarrow$$
$$\rightarrow {}^+CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_3 + CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C^+}-CH_2-CH_3$$

En el segundo caso, el carbocatión es más estable, ya que es un carbocatión terciario, y por tanto con más posibilidades de que se le una el anión $Br^-$.

Según eso, el isómero:

$$CH_3-\overset{\overset{Br}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2-CH_3$$

estará en mayor proporción.

Se cumple la regla de Markownikoff, ya que el hidrógeno se adiciona al carbono más hidrogenado.

**33. A partir del siguiente compuesto orgánico:**

PAU

$$CH_2{=}CH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_2OH$$

***a)* Escribe su nombre sistemático.**

***b)* Formula una posible reacción de eliminación en la que intervenga este compuesto.**

***c)* Formula una reacción de adición al doble enlace.**

***d)* Formula una reacción de sustitución en la que intervenga este compuesto.**

*a)* El compuesto: $CH_2{=}CH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_2OH$

es el 3-metil-4-penten-1-ol

*b)* $CH_2{=}CH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_2OH \xrightarrow[\text{Calor}]{H_2SO_4cc}$

$CH_2{=}CH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH{=}CH_2 + H_2O$

*3-metil-1,4-pentadieno*

*c)* $CH_2{=}CH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_2OH + Br_2 \rightarrow$

$\rightarrow CH_2Br-CHBr-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_2OH$

*3-metil-4,5-dibromo-1-pentanol*

*d)* $CH_2{=}CH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_2OH + CH_3ONa \rightarrow$

$\rightarrow CH_2{=}CH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-O-CH_3$

*(3-metil-4-pentenil)-metiléter*

**34. Escribe una reacción típica de los siguientes compuestos, clasificándola según sea de sustitución, adición, eliminación, esterificación, combustión...**

***a)* Alcoholes.** ***b)* Alquenos.**

***c)* Aldehídos.** ***d)* Ácidos carboxílicos.**

***e)* Alcanos.** ***f)* Derivados halogenados.**

***g)* Benceno.** ***h)* Cetonas.**

Pregunta abierta. Por ejemplo:

*a)* Alcoholes → eliminación en medio ácido:

$CH_3-CHOH-CH_2-CH_3 \xrightarrow[\text{Calor}]{H_2SO_4}$

$\rightarrow \underset{\text{(mayoritario)}}{CH_3-CH{=}CH-CH_3} + \underset{\text{(minoritario)}}{CH_2{=}CH-CH_2-CH_3}$

*b)* Alquenos → adición electrófila:

$CH_2{=}CH-CH_2-CH_3 + Br_2 \rightarrow CH_2\,Br-CHBr-CH_2-CH_3$

*c)* Aldehídos → adición nucleófila de una amina:

$CH_3-CH_2-CHO + H_2N-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-\overset{\overset{OH}{|}}{CH}-NH-CH_3 \rightarrow$

$\rightarrow CH_3-CH_2-CH{=}N-CH_3 + H_2O$

*d)* Ácidos carboxílicos → esterificación:

$CH_3-CH_2-COOH + OHCH_2-CH_3 \xrightarrow{H+}$

$\rightarrow CH_3-CH_2-COO-CH_2-CH_3 + H_2O$

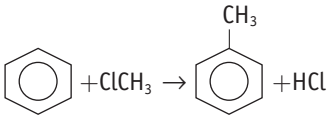
*e)* Alcanos → sustitución radicálica:

$CH_3-CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{\text{calor/UV}} CH_3-CH_2\,Cl + CH_2Cl-CH_2Cl + \ldots$

*f)* Derivados halogenados → sustitución nucleófila:

$CH_3-CHBr-CH_3 + KOH \rightarrow CH_3-CHOH-CH_3 + KBr$

*g)* Benceno → sustitución electrófila:




*h)* Cetonas → Reducción a un alcohol secundario:

$CH_3-CO-CH_3 + H_2 \xrightarrow{NaBH_4} CH_3-CHOH-CH_3$

**35. Justifica si las siguientes reacciones son de adición, eliminación, sustitución, etc.**

***a)* Obtención de alquenos a partir de alcoholes.**

***b)* Obtención de derivados halogenados aromáticos a partir del benceno.**

***c)* Obtención de ésteres por reacción de un ácido y un alcohol.**

***d)* Obtención de derivados halogenados saturados a partir de alquenos.**

***e)* Obtención de derivados halogenados saturados a partir de alcoholes.**

***f)* Obtención de alcoholes a partir de alquenos.**

***g)* Obtención de amidas a partir de un ácido y amoniaco.**

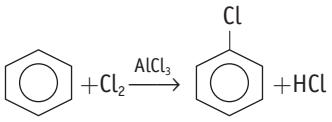
***h)* Obtención de aldehídos a partir de alcoholes.**

Las reacciones que nos piden son:

*a)* Obtención de alquenos a partir de alcoholes ⇔ eliminación

$CH_3-CHOH-CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4calor} CH_3-CH{=}CH_2$

*b)* Obtención de derivados halogenados a partir del benceno ⇔ sustitución electrófila




*c)* Obtención de ésteres por reacción de ácido y alcohol ⇔ esterificación

$CH_3-COOH + OHCH_3 \xrightarrow{H+} CH_3-COO-CH_3 + H_2O$

*d)* Obtención de derivados halogenados saturados a partir de alquenos ⇔ adición electrófila

$CH_3-CH{=}CH-CH_3 + Br_2 \rightarrow CH_3-CHBr-CHBr-CH_3$

*e)* Obtención de derivados halogenados saturados a partir de alcoholes ⇔ sustitución nucleófila

$CH_3-CHOH-CH_2-CH_3 + HCl \rightarrow CH_3-CHCl-CH_2-CH_3 + H_2O$

*f)* Obtención de alcoholes a partir de alquenos ⇔ adición electrófila

$CH_3—CH=CH—CH_3 + H_2O \rightarrow CH_3—CHOH—CH_2—CH_3$

*g)* Obtención de una amida ⇔ condensación

$CH_3—CH_2—COOH + NH_3 \rightarrow CH_3—CH_2—CONH_2$

*h)* Obtención de aldehídos a partir de alcoholes ⇔ oxidación

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2OH + KMnO_4 \rightarrow CH_3—CH_2—CH_2—CHO$

**36. A una muestra de 100 g de un hidrocarburo lineal $C_4H_2$ (A) se le adiciona hidrógeno.** PAU

***a)* Calcula el volumen de hidrógeno, medido a 700 mmHg y 50 °C, que ha reaccionado si se obtiene el producto $C_4H_6$ (B).**

***b)* Calcula los moles de bromo que habría que añadir a la cantidad obtenida del compuesto (B) para que desaparezcan totalmente los dobles enlaces y se forme el producto (C).**

***c)* Formula y nombra los compuestos (A) (B) y (C) y escribe las reacciones que describe el enunciado.**

*a)* La reacción de adición del hidrógeno será:

$CH\equiv C—C\equiv CH + 2\ H_2 \rightarrow CH_2=CH—CH=CH_2$

(A) $C_4H_2$ (B)$C_4H_6$

$$100\ g\ (A) \cdot \frac{1\ mol\ (A)}{50\ g\ (A)} \cdot \frac{2\ mol\ H_2}{mol\ (A)} = 4\ moles\ H_2$$

$p\ V = nRT \rightarrow$

$$\rightarrow V = \frac{nRT}{p} = \frac{4\ mol \cdot 0{,}082\ atm\ L/mol \cdot K \cdot 323\ K}{700/760\ atm} \rightarrow$$

$\rightarrow V = 115\ L$ de $H_2$

*b)* $CH_2=CH—CH=CH_2 + 2\ Br_2 \rightarrow CH_2Br—CHBr—CHBr—CH_2Br$

(B) $C_4H_6$ (C) $C_4H_6Br_4$

Como se parte de 2 moles del compuesto (B), y la relación estequiométrica es 2:1, se necesitarán 4 moles de $Br_2$.

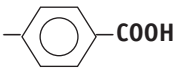
*c)* Compuesto (A): butadiino.

Compuesto (B): 1,3-butadieno.

Compuesto (C): 1,2,3,4-tetrabromobutano.

**37. En el ciclo del ácido cítrico o ciclo de Krebs, la enzima *succinato deshidrogenasa* transforma el ácido succínico (ácido butanodioico) en ácido fumárico (ácido trans-butenodioico). Dados los siguientes compuestos, justifica cuál de ellos podría ser un inhibidor de la reacción anterior:**

***a)* COOH — C≡C — COOH** ***b)* COOH — $CH_2$ — COOH**

***c)* $CH_3$ — $CH_2$ — $CH_2$ — COOH** ***d)*** 

**S: El compuesto *b)*.**

La reacción que cataliza la enzima es:

$COOH—CH_2—CH_2—COOH \rightarrow COOH—CH=CH—COOH + H_2$

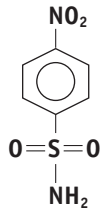
*Ácido butanodioico (succínico)* *Ácido butenodioico*

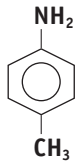
Los inhibidores competitivos se combinan con la enzima impidiendo la unión de la enzima con el sustrato previsto; para ello, deben tener una estructura molecular similar a la del sustrato en lo que respecta a la cadena carbonada y los grupos funcionales.

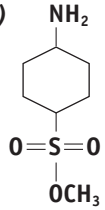
Como el ácido succínico tiene una estructura que no es plana, podemos eliminar como competidores los compuestos planos, como el *d)* y los compuestos lineales, como el *a)*.

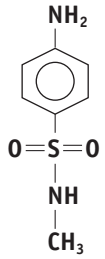
De los otros dos compuestos, el *c)* tiene un solo grupo ácido, por tanto también se puede eliminar; quedando únicamente el compuesto *b)* como posible inhibidor competitivo para la acción enzimática.

**38. El ácido p-aminobenzoico (PAB) forma parte del grupo de la vitamina B y es un metabolito esencial para el crecimiento de muchas bacterias. De los siguientes compuestos, justifica cuál sería el más indicado como medicamento para inhibir el crecimiento de esas bacterias:**

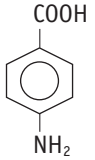
***a)*** 

***b)*** 

***c)*** 

***d)*** 

La fórmula del ácido *para*-aminobenzoico o ácido 4-aminobenzoico se caracteriza por tener una estructura plana (anillo aromático), un grupo básico ($-NH_2$) y un grupo que puede ceder un protón.

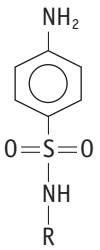


El compuesto *a)* no tiene el grupo básico; el compuesto *b)* no tiene el grupo ácido y el compuesto *c)* no tiene la estructura plana del anillo bencénico.

Únicamente el compuesto *d)* reúne las tres características: tiene el grupo básico—$NH_2$, mantiene la estructura plana del anillo bencénico y puede ceder el protón que acompaña al nitrógeno en el grupo $SO_2—NH—CH_3$.

En realidad, esa estructura es característica de unos fármacos denominados sulfonamidas y que no son bactericidas, sino bacteriostáticas, ya que inhiben el crecimiento bacteriano.

Su fórmula general es:



$NH_2$ *Grupo básico*

*Anillo plano y rígido*

NH *Hidrógeno ácido*

R *Grupo alquilo*

## Química industrial y química de laboratorio. Cuestiones

**1. Comenta cuatro diferencias existentes entre las reacciones químicas que se realizan en un laboratorio y las que se realizan en las instalaciones industriales.**

Pregunta abierta. En general:

– En el laboratorio, las condiciones de la reacción son más suaves, con menor cantidad de reactivos, normalmente muy puros, y se busca el conocimiento de las características cinéticas y termoquímicas del proceso.

– En una planta química se trabaja con toneladas de reactivos, habitualmente con impurezas, en condiciones de presión y temperatura más elevadas, en procesos continuos o semicontinuos, buscando reutilizar los residuos y evitando la emisión de efluentes líquidos o gaseosos al entorno. Además, el factor económico es muy importante.

**2. ¿Qué se entiende por planta piloto? ¿Qué factores de un proceso químico se evalúan en ella?**

Se entiende por *planta piloto* el paso intermedio entre la realización de procesos químicos en el laboratorio y su posterior realización en una planta industrial.

En general, se evalúa la viabilidad del proceso según está diseñado en el laboratorio, junto con otros aspectos que pueden ir desde el estudio de las sustancias intermedias que aparecen en la reacción general o el proceso de carga y descarga de los reactores, hasta qué hacer con las sustancias intermedias que se pueden generar en la reacción principal, dónde y cómo obtener las materias primas necesarias, cómo convertir estas materias primas en los reactivos necesarios, qué filtros conviene poner para evitar la emisión de efluentes gaseosos, etc.

## Actividades

**1. Explica el significado de los siguientes términos: copolímero, homopolímero, polímero lineal y polímero ramificado. Dibuja un esquema de los polímeros anteriores.**

*a)* – Copolímero: polímero formado por dos o más unidades monoméricas. Ejemplo: poliéster.

– Homopolímero: polímero en el que todas las unidades monoméricas son iguales. Ejemplo: polipropileno.

– Polímero lineal: polímeros formados por una sucesión lineal de monómeros que forman largas cadenas.

– Polímero ramificado: polímeros en los que algún monómero tiene posibilidad de formar más de dos enlaces, generándose entrecruzamientos, más o menos abundantes, que originan una estructura más ramificada.

*b)* Un posible esquema sería:

—A—B—A—B—A—B—A—B—A— Copolímero

—A—A—A—A—A—A—A—A—A— Homopolímero

—A—B—B—A—B—B—A—B—B— Polímero lineal

```
—A—B—A—A—B—A—A—B—A— Polímero ramificado
  C—C—C   C—C—C   C—C—C
```

**2. Escribe diez productos de uso cotidiano en cuya composición intervenga algún polímero.**

Pregunta abierta. Por ejemplo:

Tuberías de desagüe; espuma de los cojines y colchones; antiadherente de las sartenes; ventanas de PVC; recubrimiento de enchufes y cables eléctricos; neumáticos de los coches; trajes de neopreno; fibras textiles en calzado y ropa; aislantes térmicos; bolsas de plástico o botellas de plástico; derivados vinílicos en los suelos del metro y autobuses; metacrilato en muebles y accesorios; siliconas para evitar humedades; bandejas de porespán para envases, etc.

**3. Describe cinco propiedades básicas de los polímeros artificiales.**

Algunas propiedades serían: plasticidad, resistencia mecánica, alta resistividad eléctrica, falta de reactividad ante ácidos y bases, facilidad de su síntesis, bajo coste de sus componentes, diversidad de cometidos, múltiples posibilidades de modificación estructural, reutilización por reciclaje, etc.

**4. Basándote en el texto del libro, escribe la reacción de polimerización del cloroeteno o cloruro de vinilo ($CH_2 = CHCl$) para formar el cloruro de polivinilo (PVC).**

La reacción de polimerización sería:

$$n\ CH_2{=}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH} + \cdot\ O{-}R \rightarrow R{-}O{-}CH_2{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}\cdot \xrightarrow{CH_2=CHCl}$$

$$R{-}O{-}CH_2{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}\cdot \text{ etc}$$

**5. Halla la masa molecular de una muestra de polipropileno (polipropeno) si está formado por 5 000 unidades de monómero.**

La reacción de polimerización del propileno se puede resumir:

$$n\ (CH_3{-}CH{=}CH_2) \rightarrow \ldots{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}\ldots$$

La masa de un mol de propileno o propeno ($CH_2{=}CH{-}CH_3$) es de 42 u, que coincide con la masa de la unidad repetitiva: ($-CH(CH_3)-CH_2-$). Por tanto, la masa de esa muestra será:

$$5\,000 \text{ unidades} \cdot \frac{42 \text{ u}}{\text{unidad}} = 210\,000 \text{ u}$$

**6. La masa molecular media de una molécula de poliestireno (cuyo monómero es el fenileteno, llamado también estireno) es de 130 000 u. ¿Cuántas unidades de monómero hay en la muestra?**

La polimerización del estireno se puede expresar como:

$$n\ (\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}{=}CH_2) \rightarrow \ldots{-}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\ldots$$

La masa de cada unidad repetitiva ($-CH(C_6H_5)-CH_2-$) es 104 u; por tanto, el número de unidades de monómero que tiene la muestra será:

$$n = \frac{130\,000 \text{ u}}{104 \text{ u/unidad}}\ ;\ n = 1\,250 \text{ unidades}$$

**7. Contesta razonadamente a las siguientes cuestiones:**

***a)* ¿De qué factores depende el tamaño de una cadena polimérica?**

***b)* ¿Qué sustancias se suelen utilizar como iniciadores de la cadena? ¿Y como finalizadores?**

***c)* ¿Cómo se pueden generar entrecruzamientos en las cadenas poliméricas?**

***d)* ¿Por qué las adiciones radicálicas generan habitualmente polímeros irregulares?**

***e)* ¿Cómo se pueden conseguir polímeros más regulares?**

*a)* Básicamente, depende de la concentración del monómero; sin embargo, también suelen influir otros factores, como son las condiciones de la reacción (presión y temperatura), el disolvente utilizado, la utilización de aditivos, la utilización de catalizadores, etc.

*b)* Como iniciadores se suelen utilizar peróxidos orgánicos, ya que forman radicales libres con mucha facilidad. Y promueven la ruptura hemolítica del doble enlace del monómero.

Como finalizadores se utilizan tioles, ya que el radical $R-S\cdot$ tiende a dimerizarse eliminando radicales del proceso.

*c)* Añadiendo moléculas específicas con varias posibilidades de anclaje de los monómeros que facilitan los entrecruzamientos, o bien mediante reacciones de transferencia de cadena.

*d)* Porque son adiciones indiscriminadas y realizadas al azar, y por tanto sin especificidad alguna.

*e)* Se obtienen polímeros con una estructura de la cadena más regular (polímeros isotácticos y sindotácticos) utilizando catalizadores estereoselectivos (de Ziegler-Natta) como son del tetracloruro de titanio y el trietilaluminio, que posibilitan que los monómeros se adicionen a la cadena de forma regular y selectiva. Además, la utilización de estos catalizadores permite que la reacción pueda tener lugar a menor presión y menor temperatura.

**8. ¿Por qué a los cauchos artificiales también se les denomina elastómeros?**

**Formula los siguientes monómeros utilizados en la síntesis de los cauchos artificiales:**

***a)* Dimetilbutadieno.**

***b)* Acrilonitrilo (propenonitrilo).**

***c)* Estireno (fenileteno).**

***d)* Cloropreno (2-cloro-1,3-butadieno).**

Por su notable elasticidad mecánica, que en algunos casos supera la del propio caucho natural.

En general, el caucho artificial está formado por monómeros sencillos con dobles enlaces alternos, de estructura similar al isopreno. Se caracterizan por tener largas cadenas enrolladas que pueden estirarse y recuperar luego su tamaño inicial; las uniones entre cadenas suelen ser muy débiles.

*a)* Dimetilbutadieno: $CH_2{=}\underset{\underset{H_3C}{|}}{C}{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}CH_2$

*b)* Propenonitrilo (cianoeteno o acrilonitrilo): $CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N$

*c)* Estireno (fenileteno): $\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}{=}CH_2$

*d)* Cloropreno (2-clorobutadieno): $CH_2{=}\underset{\underset{Cl}{|}}{C}{-}CH{=}CH_2$

**9. *a)* Escribe la reacción de condensación entre el ácido hexanodioico y el 1,4-butanodiol.**

***b)* ¿Qué clase de polímero se obtiene?**

***c)* ¿Qué masa tendría su unidad repetitiva?**

*a)* La reacción de condensación se puede expresar mediante la ecuación:

$$n\ COOH{-}(CH_2)_4{-}COOH + n\ OHCH_2{-}(CH_2)_2{-}CH_2OH$$
$$\downarrow \text{ sucesivamente}$$
$$\ldots\ [{-}CO{-}(CH_2)_4{-}CO{-}O{-}(CH_2)_4{-}O{-}]\ \ldots + 2n - 1\ H_2O$$

*b)* Sería un poliéster, ya que se repite el grupo éster: $-COO-$ que es el que «va uniendo» los monómeros entre sí.

*c)* La fórmula empírica de unidad repetitiva es $C_{10}H_{16}O_4$, cuya masa es 200 u.

**10. *a)* Escribe la reacción de condensación entre los siguientes monómeros:**

$$\mathbf{NH_2{-}(CH_2)_6{-}NH_2 + Cl{-}CO{-}(CH_2)_4{-}CO{-}Cl}$$

***b)* ¿Qué clase de polímero se obtiene?**

***c)* ¿Qué masa tendría una cadena formada por 1 200 unidades repetitivas?**

*a)* La ecuación de la síntesis sería:

$$n\ H_2N{-}(CH_2)_6{-}NH_2 + n\ Cl{-}CO{-}(CH_2)_4{-}CO{-}Cl$$
$$\downarrow \text{ sucesivamente}$$
$$\ldots[{-}HN{-}(CH_2)_6{-}NH{-}CO{-}(CH_2)_4{-}CO\ {-}]\ \ldots + 2n - 1\ HCl$$

*b)* Sería una poliamida.

*c)* La fórmula empírica de la unidad repetitiva es:

$$C_{12}H_{22}O_2N_2 = 226\ u$$

Según eso: $1200\ \text{unidades} \cdot \dfrac{226\ u}{\text{unidad}} = 271\,200\ u$

A este valor, habría que añadirle 36,5 u del último Cl y del H, que no se eliminan; es decir: 271 237 u.

## Cuestiones y ejercicios

**1. ¿Qué se entiende por polímero? ¿Y por monómero? Describe las diferencias fundamentales entre un polímero termoplástico y un polímero termoestable.**

Se denomina polímero a una macromolécula formada por la unión repetida de numerosas moléculas relativamente sencillas, que se denominan monómeros. Los monómeros serán las unidades que componen esa gran macromolécula.

Los polímeros termoplásticos se ablandan cuando se calientan y pueden moldearse de nuevo, ya que recuperan las propiedades originales al enfriarse otra vez. Suelen ser polímeros lineales o poco ramificados.

Los polímeros termoestables al calentarse se endurecen, pues se forman nuevos entrecruzamientos; este hecho supone que no pueden moldearse de nuevo por la acción del calor. Además, tienen una estructura tridimensional bastante significativa.

**2. *a)* Describe brevemente los dos mecanismos básicos que se utilizan en la síntesis de polímeros artificiales.**

***b)* Utiliza como ejemplos la polimerización del cloroeteno y la formación de un poliéster.**

*a)* En la polimerización por adición, las moléculas del monómero se van uniendo a la cadena inicial de forma sucesiva, de manera que la longitud de esta crece, de forma lineal o ramificada, hasta que se agota el monómero.

En la polimerización por condensación, la reacción transcurre entre monómeros diferentes con la eliminación de moléculas pequeñas, normalmente agua, en cada unión monomérica. En estos casos, la formación del polímero no se realiza encadenándose un monómero a la cadena principal, sino por pasos, ya que se pueden ir adicionando uno u otro monómero en lugares diferentes de la cadena principal.

*b)* La reacción de polimerización del cloroeteno para dar PVC se puede expresar:

$$n\ CH_2{=}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH} + {}^{\bullet}O{-}R \rightarrow R{-}O{-}CH_2{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}^{\bullet} \xrightarrow{CH_2=CHCl}$$

$$R{-}O{-}CH_2{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}^{\bullet}\ \text{etc.}$$

La formación de un poliéster supone la reacción de un ácido y un alcohol. Por ejemplo:

$$COOH{-}(CH_2)_2{-}COOH + OHCH_2{-}(CH_2)_4{-}CH_2OH$$
$$\downarrow$$
$$COOH{-}(CH_2)_2{-}CO{-}O{-}CH_2{-}(CH_2)_4{-}CH_2OH + H_2O$$
$$\downarrow \text{ sucesivamente}$$
$$\ldots\ [{-}CO{-}(CH_2)_2{-}CO{-}O{-}(CH_2)_6{-}O{-}]\ \ldots + 2n - 1\ H_2O$$

**3.** ⇒ PAU ***a)*** **Escribe la reacción de polimerización del teflón (politetrafluoretileno).**

***b)*** **¿Qué clase de polimerización es? ¿Qué condición debe cumplir un monómero para dar este tipo de polimerización?**

***c)*** **¿El polímero formado es homopolímero o copolímero?**

***d)*** **¿Qué porcentaje de flúor tiene este polímero?**

***e)*** **¿Qué masa tendrá una macromolécula de teflón formada por 14 600 monómeros?**

*a)* La ecuación correspondiente a esa polimerización será:

$$n\ F_2C = CF_2 \rightarrow \ldots({-}F_2C{-}CF_2{-})_n\ \ldots$$

*b)* Es una polimerización por adición. La condición más habitual es que el polímero tenga un doble enlace C=C, ya que su ruptura homolítica propicia la formación de radicales libres del monómero que se irán adicionando a la cadena principal, dando lugar al polímero.

*c)* En este caso es un homopolímero, ya que todos los monómeros son iguales.

*d)* La unidad monomérica que se repite es $C_2F_4$, de masa = 100 g/mol; por tanto:

$$\frac{76\ \text{g F}}{\text{mol}} \cdot \frac{1\ \text{mol}}{100\ \text{g}} = 76\,\%\ \text{de flúor}$$

*e)* Teniendo en cuenta que el polímero es múltiplo entero de monómero:

14 600 monómeros · 100 g/mol monómero = 1 460 000 g/mol
$\Leftrightarrow 1{,}46 \cdot 10^6$ g/mol

**4.** ***a)*** **Formula y nombra el monómero del caucho natural.**

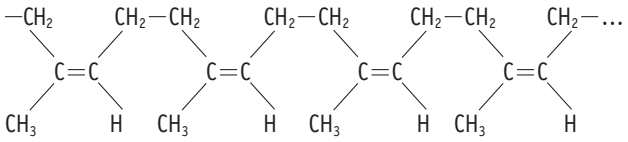
***b)*** **Escribe una cadena polimérica de caucho en la que se aprecien 3 unidades monoméricas.**

***c)*** **¿En qué consiste la vulcanización del caucho? ¿Qué ventajas tiene?**

*a)* El monómero del caucho natural es el metilbutadieno o isopreno de fórmula: $CH_2{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{-}CH{=}CH_2$

*b)* El caucho natural siempre es el polímero *cis*-isopreno; por tanto, una cadena con tres unidades sería:

$$\ldots{-}CH_2{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}CH{-}$$
$${-}CH_2{-}\ldots$$



*c)* Por vulcanización se entiende el proceso ideado por Charles Goodyear, en 1839, mediante el cual se le proporciona un mayor grado de entrecruzamiento al caucho, alterando así su estructura inicial; el caucho se vuelve menos pegajoso y más elástico y resistente.

Como agente vulcanizante se utiliza fundamentalmente el azufre, que genera puentes disulfuro entre las cadenas poliméricas que aumentan la fuerza del caucho y actúan como una especie de «memoria» que ayuda al polímero a recuperar su forma original después de un estiramiento. En la actualidad, también se usan selenio, teluro y peróxidos orgánicos, junto con diferentes aditivos que modifican y controlan la velocidad y el grado de vulcanización.

**5.** ***a)*** **¿Qué se entiende por caucho artificial?**

**Escribe la reacción de polimerización del caucho buna –N.**

***b)*** **¿Qué son los neoprenos? Escribe su reacción de polimerización.**

*a)* Se denomina caucho artificial o sintético, y recibe el nombre genérico de elastómero; está formado por monómeros sencillos con dobles enlaces alternos de estructura similar al isopreno. Se caracterizan por formar largas cadenas enrolladas que se pueden estirar y recuperan luego su tamaño inicial; las uniones entre cadenas suelen ser muy débiles en general. Esta disposición genera estructuras macromoleculares de notable elasticidad, resistencia a la tracción y a la abrasión y habitualmente impermeables.

El buna N, o caucho-nitrilo, tiene como monómeros al butadieno y el propenonitrilo.

La ecuación de su polimerización sería:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + \underset{\underset{C\equiv N}{|}}{CH}{=}CH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow \ldots({-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}\underset{\underset{C\equiv N}{|}}{CH}{-}CH_2{-}]\ \ldots$$

*b)* Los neoprenos son cauchos sintéticos obtenidos por polimerización del cloropreno (2-clorobutadieno). Son cauchos con elevada resistencia a la tracción y a la abrasión, impermeables y resistentes a los disolventes. Se utilizan en fibras

textiles, revestimiento de cables, accesorios de automóviles, aglomerante de fibras...

La síntesis del neopreno se puede expresar como:

$$CH_2{=}\underset{\underset{Cl}{|}}{C}{-}CH{=}CH_2 \rightarrow \ldots[{-}CH_2{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{C}{=}CH{-}CH_2{-}]\ \ldots$$

**6.** ***a)*** **¿Cómo se llaman los copolímeros que forman el nailon-6,6? ¿De dónde vienen esos dígitos?**

***b)*** **Escribe la ecuación de su polimerización.**

***c)*** **¿Por qué la masa del monómero no se corresponde con la masa de los copolímeros que lo forman?**

***d)*** **¿Qué «leyenda» hay sobre el origen de la palabra nylon?**

*a)* El nailon 66 se obtiene a partir del ácido adípico (ácido hexanodioico) y la hexametilendiamina (1,6-hexanodiamina). Los dígitos 6,6 provienen de que cada uno de los monómeros tiene 6 átomos de carbono.

*b)* $COOH{-}(CH_2)_4{-}COOH + H_2N{-}(CH_2)_6{-}NH_2$

$\downarrow$ sucesivamente

$\ldots\ [{-}OC{-}(CH_2)_4{-}CO{-}HN{-}(CH_2)_6{-}NH{-}]\ldots + 2n{-}1\ H_2O$

*c)* Porque al ser una reacción de condensación se elimina una molécula de agua cada vez que un monómero se une a la cadena.

*d)* Unos sostienen que es una combinación de New York (NY) y London (LON) y otros creen que proviene de las iniciales de las esposas de sus inventores: Nina, Yolanda, Lucy, Olga, Norma.

**7. El Kevlar es un polímero utilizado en la fabricación de chalecos antibalas. Está formado por ácido 1,4-bencenodioico y 1,4-bencenodiamina.**

***a)*** **Escribe su reacción de polimerización.**

***b)*** **¿Qué tipo de sustancia se forma?**

***c)*** **¿Qué masa tiene la unidad repetitiva de ese polímero?**

*a)* A partir de sus monómeros:

$n\ COOH{-}C_6H_4{-}COOH + n\ NH_2{-}C_6H_4{-}NH_2$

$\downarrow$ sucesivamente

$\ldots({-}CO{-}C_6H_4{-}CO{-}NH{-}C_6H_4{-}NH{-})\ \ldots + 2n{-}1\ H_2O$

*b)* Es una poliamida, ya que se repite el enlace $CO{-}NH$ como unión de los monómeros.

*c)* La unidad repetitiva es $CO{-}C_6H_4{-}CONH{-}C_6H_4{-}NH$, que le corresponde una masa de 238 u.

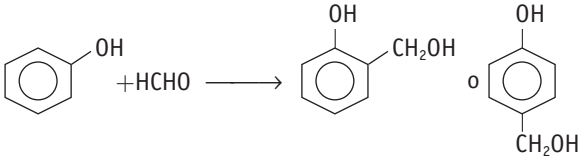
**8.** ***a)*** **¿Cuáles son los monómeros que se utilizan en la formación de la baquelita?**

***b)*** **¿Es una reacción de condensación propiamente dicha?**

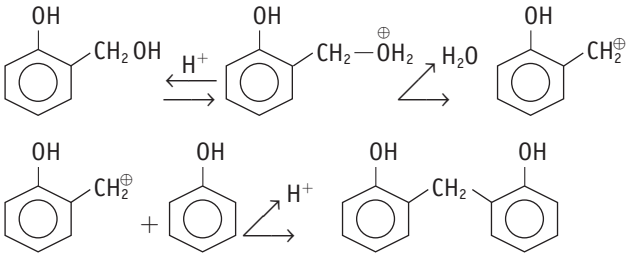
***c)*** **¿Qué usos tiene la baquelita?**

*a)* Los monómeros que se utilizan son el fenol y el metanal (formaldehído).

*b)* La formación del monómero no es una reacción de condensación, sino de adición al anillo bencénico:




La formación del polímero sí es una reacción de condensación, pues supone la pérdida de una molécula de agua cada vez que se adiciona un monómero a la cadena:




*c)* La baquelita es un polímero termoestable que al calentarse tiende a formar más entrecruzamientos, lo que provoca un mayor endurecimiento y, por tanto, el deterioro de sus propiedades iniciales y un incremento en su temperatura de fusión. Este proceso es irreversible, de ahí que no pueda volverse a utilizar una vez se ha calentado.

Se utiliza para piezas de plástico rígido y resistentes al calor (asas de cazuelas, mangos de sartén), carcasas de equipos de música e incluso como protectores de las cabezas de los misiles.

**9.** ***a)*** **¿Por qué se dice que las siliconas tienen naturaleza orgánica e inorgánica?**

***b)*** **Escribe una cadena de silicona cuyos grupos orgánicos sean radicales metilo.**

***c)*** **¿Qué diferencia hay entre los aceites de silicona y las resinas de silicona?**

*a)* Porque en su estructura aparece una parte orgánica (radicales alquilos y arilos) y una parte inorgánica (átomos de silicio).

*b)* Sería: $\ldots{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{Si}}{-}O{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{Si}}{-}O{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{Si}}{-}\ldots$

*c)* Los aceites de silicona son moléculas lineales de masas moleculares que no sobrepasan las 25 000 u.

Las resinas de silicona son más complejas, con entrecruzamientos entre las cadenas y de mayor masa molecular.

**10. Responde razonadamente a las siguientes cuestiones:**

***a)*** **¿Por qué son importantes las interacciones débiles en la actividad biológica de las biomoléculas?**

***b)*** **¿Qué son las aldosas y las cetosas?**

***c)*** **¿Cómo son las uniones entre los monómeros que forman los polisacáridos?**

***d)* ¿Qué diferencia fundamental existe entre el almidón y la celulosa? ¿Cómo influye en el metabolismo humano?**

***e)* ¿Qué es el glucógeno? ¿Qué lo diferencia del almidón?**

***f)* ¿Por qué los lípidos isoprenoides se pueden considerar biopolímeros? Formula un lípido isoprenoide que tenga olor agradable.**

***g)* ¿Qué similitud hay entre las poliamidas y las proteínas?**

*a)* Porque estas interacciones, más débiles que los enlaces covalentes, son muy numerosas en las macromoléculas e influyen en la estructura tridimensional de estas sustancias y, por tanto, en su reactividad química y en su actividad biológica.

*b)* Las aldosas son azúcares que contienen el grupo aldehído —CHO en su molécula, aunque a veces esté enmascarado en la estructura cíclica molecular. Las cetosas poseen el grupo carbonilo —CO— en su molécula.

Ambos tipos de sustancias son polialcoholes.

*c)* Las uniones entre los monosacáridos son por puentes de oxígeno (—O—), como si fueran éteres, después de una reacción de condensación en la que se ha perdido una molécula de agua.

$$\underset{\alpha\text{-}glucosa}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\alpha\text{-}fructosa}{C_6H_{12}O_6} \rightarrow \underset{Sacarosa}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O$$

Es el denominado enlace glicosídico, que habitualmente se produce entre el C-1 de uno de los monosacáridos con el C-4 ó el C-6 del otro monosacárido.

*d)* Las plantas utilizan el almidón como reserva alimenticia que se almacena en raíces, frutas y semillas, y la celulosa como constituyente básico de los tejidos de sostén de la planta, ya que forma parte de la membrana externa de la célula vegetal y de algunas estructuras supracelulares.

Las diferencias básicas entre ambos polisacáridos se pueden resumir en:

- El almidón está formado por uniones alfa entre D-glucosas; las cadenas son largas, pero con ramificaciones más o menos frecuentes, pudiendo llegar a masas moleculares de hasta 250 000 u; se hidroliza con facilidad por las enzimas digestivas, y las plantas lo utilizan como alimento de reserva.
- La celulosa está formada por uniones beta entre D-glucosas; las cadenas son largas, sin apenas ramificaciones, de M. molecular mínima de 50 000 u; que puede llegar al millón; se organizan en haces de cadenas paralelas unidas transversalmente por enlaces de hidrógeno, y no son hidrolizables por las enzimas digestivas del hombre que, por tanto, no pueden liberar las moléculas de glucosa que lo forman.

*e)* En los animales, son las moléculas de glucógeno las encargadas de almacenar los glúcidos que se utilizarán como fuente de energía; su estructura es similar a la del almidón, pero más ramificada para facilitar la actuación de las enzimas metabólicas.

*f)* Porque el isopreno se repite un número determinado de veces en la constitución de esos lípidos.

Serían válidos compuestos como:

*Geraniol:* $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2OH$

*Limoneno:* $CH_3-C=CH-CH_2-CH-C=CH$ (ciclo $CH_2-CH_2$; $CH_3$)

*g)* La similitud radica en las uniones amida —CO—NH— que forman parte de ambos compuestos poliméricos.

Es decir, la estructura en ambos casos sería:

$$\ldots -R-CO--NH-R'-\ldots$$

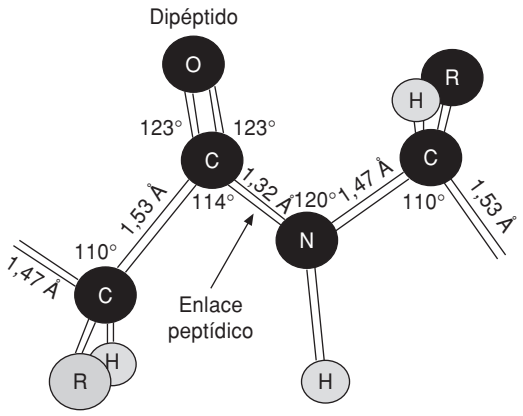
La diferencia fundamental está en los monómeros que intervienen en ambas macromoléculas. En las proteínas son 20 aminoácidos que se insertan en la cadena de forma específica; en las poliamidas, moléculas más sencillas y repetidas de forma indefinida.

**11. Explica la formación del enlace peptídico y escribe los 4 posibles dipéptidos que se obtendrían con la alanina (ácido 2-aminopropanoico) y la fenilalanina (ácido 2-amino-3-fenilpropanoico).**

Se denomina enlace peptídico a la unión de un grupo —COOH y un grupo $-NH_2$ de dos aminoácidos para dar un grupo amido: —CO—NH—, en una reacción típica de condensación con pérdida de una molécula de agua.

En el enlace peptídico, la unión entre el carbono y el nitrógeno es más corta que en otros enlaces sencillos C—N, pero más larga que en los dobles enlaces C=N; este carácter especial del enlace peptídico impide, a temperatura ambiente, el giro entre los dos átomos del enlace, por lo que dota de cierta rigidez a la molécula al inmovilizar en un plano los átomos que lo forman.

Esquemáticamente:




A partir de las fórmulas de ambos aminoácidos, las cuatro posibles opciones serían:

Alanina-alanina → $NH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CONH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-COOH$

Alanina - fenilamina → $NH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CONH-\underset{\underset{CH_2-C_6H_5}{|}}{CH}-COOH$

Fenilamina – alanina → $NH_2—\underset{\underset{CH_2—C_6H_5}{|}}{CH}—CONH—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—COOH$

Fenilamina – fenilamina → $NH_2—\underset{\underset{CH_2—C_6H_5}{|}}{CH}—CONH—\underset{\underset{CH_2—C_6H_5}{|}}{CH}—COOH$

**12.** ***a)*** **¿Qué se entiende por «desnaturalización» de una proteína? ¿Qué agentes pueden producirla?**

***b)*** **La clara de huevo es mayoritariamente de estructura proteica. ¿Por qué se coagula cuando se cuece o se fríe?**

*a)* Se denomina así a la pérdida de la conformación natural (estructura terciaria) de una proteína, lo que suele provocar la disminución o la pérdida total de su actividad biológica. Puede venir ocasionada por un exceso de temperatura (por encima de 60 ºC), variaciones bruscas de pH, o utilización de agentes desnaturalizantes como la urea ($NH_2—CO—NH_2$) o la guanidina [$(NH_2)_2—C=NH$].

*b)* Precisamente por su estructura proteínica. Cuando se fríe o se cuece el huevo, la temperatura sube por encima de los 60 ºC, que suele ser la temperatura máxima que pueden soportar las proteínas antes de desnaturalizarse. En el caso de las proteínas del huevo, la manera en que se manifiesta esa desnaturalización es perdiendo su aspecto gelatinoso y convirtiéndose en un sólido blanco.

**13. La estructura terciaria de una proteína tiene que ver con su actividad biológica específica. Esa estructura depende también del disolvente. ¿A qué crees que es debido?**

La frontera entre un polipéptido y una proteína no está clara, aunque, de manera general, si el tamaño de una cadena polipeptídica rebasa las cien unidades o sobrepasa las 6 000 u, se empieza a considerar que es una proteína (que puede alcanzar hasta los 6 000 000 u). Dentro de las proteínas hay que tener en cuenta:

– Estructura primaria: indica la secuencia de los aminoácidos que componen esa proteína.

– Estructura secundaria: designa la disposición regular de los aminoácidos buscando estados de mínima energía mediante atracciones intermoleculares entre distintos aminoácidos que están próximos en la secuencia peptídica.

Hay dos estructuras secundarias básicas: $\alpha$-hélice y $\beta$-laminar.

– Estructura terciaria: tiene en cuenta las posibles interacciones entre aminoácidos distantes en la cadena, pero próximos espacialmente. La configuración que adquiere la proteína con estas interacciones es en gran medida la responsable de su posterior actividad biológica.

– Estructura cuaternaria: únicamente aplicable a proteínas complejas formadas por varias cadenas polipeptídicas normalmente asociadas a un grupo prostético.

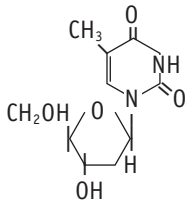
La estructura terciaria también se denomina «forma nativa» porque hace referencia a la específica actividad biológica de las proteínas. Esa estructura, que se fundamenta en las interacciones entre aminoácidos próximos espacialmente, puede verse modificada por la utilización de diferentes tipos de disolvente, ya que pueden potenciar o disminuir esas interacciones modificando la estructura de la proteína, haciéndola más globular o más alargada, generando nuevos pliegues, deshaciendo otros, etc. Esta transformación en su estructura terciaria puede condicionar su actividad biológica.

**14. ¿Qué diferencia hay entre un nucleósido y un nucleótido? Escribe un ejemplo de ambos.**

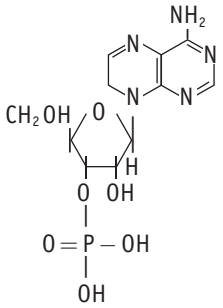
El nucleósido es la molécula que se obtiene al unirse una base púrica o pirimidínica al carbono-1 de la ribosa o la desoxirribosa.

Si a este nucleótido se le adiciona una molécula de ácido fosfórico en el carbono-3 de la pentosa (con pérdida de una molécula de agua) se obtiene un nucleótido, que es el eslabón de los ácidos nucleicos. Ejemplo:

– Nucleósido de timina y desoxirribosa:




– Nucleótido de adenina, ribosa y ácido fosfórico:




## Para profundizar

**15. Describe brevemente la acción de los siguientes agentes químicos que actúan en numerosos procesos de polimerización:**

***a)*** **Iniciadores.** ***b)*** **Finalizadores.**

***c)*** **Estabilizantes.** ***d)*** **Plastificantes.**

*a)* Los iniciadores son sustancias que propician las reacciones de polimerización. Normalmente, aportan radicales libres que ayudan a que se produzcan rupturas homolíticas de los reactivos, lo que facilita y acelera el proceso de polimerización.

*b)* Los finalizadores son sustancias que se unen a las moléculas de los monómeros impidiendo o dificultando su polimerización. Suelen ser tioles (R—SH), ya que el radical R—S no es lo suficientemente reactivo como para romper el doble enlace del monómero, y tiende a dimerizarse eliminando radicales del proceso, lo que favorece la terminación de la reacción.

*c)* Los estabilizantes son agentes químicos que se añaden a diferentes polímeros para ralentizar su degradación por el paso del tiempo.

*d)* Los plastificantes se utilizan como aditivos para mejorar las propiedades de determinados polímeros, haciendo que disminuya su fragilidad y potenciando su flexibilidad y su resistencia al impacto. Suelen ser líquidos de elevada masa molecular o sólidos de bajo punto de fusión; entre ellos, ésteres de fosfatos, hidrocarburos halogenados, poliglicoles, etc.

**16. Explica brevemente la función de:**

***a)* Los peróxidos en las adiciones radicálicas.**

***b)* Los catalizadores de Zieggler-Natta en la síntesis del polietileno.**

***c)* Los entrecruzamientos adicionales en los polímeros termoestables.**

***d)* El azufre en la vulcanización del caucho.**

***e)* El óxido de cinc en la fabricación del neopreno.**

***f)* El dióxido de carbono en la fabricación de espuma de poliuretano.**

***g)* Las ramificaciones en las cadenas del almidón.**

***h)* El carácter especial del enlace peptídico en la estructura de las proteínas.**

***i)* La secuencia de las bases nitrogenadas en el ADN.**

*a)* Los peróxidos son especies químicas que aportan con facilidad radicales libres; por eso se utilizan como iniciadores en los procesos de polimerización por adición radicálica.

*b)* Son catalizadores estereoselectivos que facilitan la obtención de un polietileno de alta densidad, con estructura más regular y punto de fusión más elevado. Además, las condiciones de reacción que se requieren con su uso son más suaves, ya que se pasa de presiones cercanas a las 200 atm y temperaturas de 200 ºC a presiones de 8-10 atm y temperaturas inferiores a 70 ºC.

*c)* Facilitan la consecución de una estructura tridimensional más explícita, por lo que el polímero adquiere mayor rigidez y lo hace más resistente.

*d)* Al añadir azufre al caucho, en caliente, se forman puentes disulfuro entre las cadenas isoprénicas, evitando que estas cadenas se deslicen entre sí. Además, esas uniones entre las cadenas actúan como una «memoria estructural», de manera que cuando cesa la deformación (estiramiento) del caucho vulcanizado, este tiende a recuperar su forma anterior.

*e)* El óxido de cinc es un polvo de color blanco que se usa en la polimerización del neopreno para generar las uniones entre las cadenas.

*f)* Al escapar a la atmósfera las moléculas de $CO_2$ que se forman durante el proceso de polimerización, quedan unos huecos en el polímero, similares a las esponjas, y que son una de las cualidades típicas de las espumas de cojines y colchones.

*g)* Las ramificaciones facilitan la actuación de determinadas enzimas metabólicas de los seres humanos; de esta manera, las moléculas de almidón pueden ser digeridas, mientras que las de la celulosa (estructura más lineal) no se digieren.

*h)* El enlace peptídico supone la formación de un grupo amido —CONH— por reacción entre un grupo ácido —COOH y un grupo amino $-NH_2$ de los aminoácidos. En el enlace peptídico, la unión entre el carbono y el nitrógeno es intermedia entre los enlaces sencillos C—N, y los dobles enlaces C=N; este carácter especial del enlace peptídico dificulta el giro entre los dos átomos del enlace, por lo que dota de cierta rigidez a la molécula al inmovilizar en un plano los átomos que lo forman.

*i)* La secuencia que siguen los compuestos nitrogenados guanina, citosina, adenina y timina en el ADN constituye la base del código genético de ese ser vivo. Las bases se colocan uniendo las dos cadenas del ADN, siempre enfrentadas y complementándose la citosina con la guanina y la timina con la adenina.

**17. Justifica la veracidad de las siguientes afirmaciones:**

***a)* Las propiedades físicas de los polímeros dependen básicamente de la estructura de las cadenas poliméricas.**

***b)* En los polímeros termoestables, apenas hay entrecruzamientos entre las cadenas.**

***c)* En los polímeros elastómeros, las fuerzas intermoleculares son muy débiles.**

***d)* El mayor problema de los plásticos es que no son biodegradables.**

***e)* Todas las sustancias plásticas son aislantes eléctricos.**

*a)* Sí; aunque esa estructura esté influida por los monómeros que lo forman, por las condiciones de la reacción y por los aditivos que se pueden añadir para conseguir entrecruzamientos adicionales.

*b)* No. La estructura tridimensional es muy explícita, con numerosos entrecruzamientos e incluso con enlaces covalentes en las conexiones entre cadenas.

*c)* Sí. Suelen ser interacciones débiles (fuerzas de dispersión de London) o puentes disulfuro entre cadenas que ayudan a restituir la forma que tenía la cadena después del estiramiento.

*d)* Es uno de sus mayores inconvenientes. En la actualidad se intenta que los plásticos sean biodegradables, o al menos se promueve su recogida selectiva para reciclaje posterior. No obstante, es cierto que la variedad y profusión de sustancias poliméricas supone un problema en la sociedad actual.

*e)* No. Lo más habitual es que sean aislantes eléctricos, pero se están consiguiendo plásticos que son conductores o semiconductores eléctricos.

**18. El cloruro de polivinilo (PVC) es un polímero de adición que se obtiene a partir del cloruro de vinilo (cloroeteno). Completa la siguiente serie de reacciones que permiten obtener el monómero, sin utilizar como materia prima productos orgánicos:**

PAU

***a)* Obtención de acetileno (2 fases sucesivas)**

$$\mathbf{CaCO_3 + 3\ C \rightarrow}$$
$$\mathbf{CaC_2 + 2\ H_2O \rightarrow}$$

***b)* Obtención de HCl (2 fases sucesivas)**

$$\mathbf{2\ NaCl + 2\ H_2O \xrightarrow{electrolisis}}$$
$$\mathbf{H_2 + Cl_2 \rightarrow}$$

***c)* Obtención de cloruro de vinilo (1 fase)**

$$\mathbf{C_2H_2 + HCl \rightarrow}$$

Las ecuaciones que aparecen en el enunciado se completarían según:

*a)* Obtención de acetileno (2 fases sucesivas)

$$CaCO_3 + 3\ C \rightarrow CaC_2 + CO_2 + CO$$
$$CaC_2 + 2\ H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + HC{\equiv}CH$$

*b)* Obtención de HCl (2 fases sucesivas)

$$2\ NaCl + 2\ H_2O \xrightarrow{electrolisis} H_2 + Cl_2 + 2\ NaOH$$
$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\ HCl$$

*c)* Obtención de cloruro de vinilo (1 fase)

$$C_2H_2 + HCl \rightarrow CH_2 = CHCl$$

**19.** ***a)* De los siguientes materiales: caucho, caucho vulcanizado, celulosa, silicona, fibras celulósicas y poliésteres, ¿cuáles son polímeros sintéticos y cuáles naturales?**

PAU

***b)* De los siguientes elementos: carbono, hidrógeno, oxígeno, azufre y silicio, ¿cuáles entran en la composición de cada uno de ellos?**

***c)* Señala al menos una aplicación de cada uno.**

*a)* Se consideran polímeros sintéticos típicos la silicona y los poliésteres. Serían polímeros naturales el caucho y la celulosa, y se pueden considerar polímeros artificiales, aunque de base natural, el caucho vulcanizado y las fibras celulósicas.

*b)* El carbono, en mayor o menor abundancia, formaría parte de todos esos polímeros, ya que se consideran sustancias orgánicas (la silicona con carácter orgánico e inorgánico); el hidrógeno también formaría parte de todos ellos; el oxígeno, también de todos ellos, excepto en el caucho y en el caucho vulcanizado si no utilizan peróxidos en la vulcanización; el azufre solo en el caucho vulcanizado (con azufre); y el silicio, en las siliconas.

*c)* El caucho natural no tiene demasiadas aplicaciones directas; sin embargo, cuando está vulcanizado, su utilización es muy frecuente: gomas, neumáticos, suelos, suelas de zapatos, correas, etc.

La celulosa forma parte de los tejidos de sostén de las plantas; sin embargo, también es celulosa casi pura el algodón que se utiliza como fibra textil; las fibras celulósicas, también se utilizan en la industria textil y, nitradas, como explosivos.

Los poliésteres son fibras textiles típicas, aunque su utilización no se limita a ese campo.

Por último, las siliconas tienen una aplicación variadísima debido a la diversidad de su constitución: aislantes eléctricos, fluidos hidráulicos, lubricantes, compuestos impermeabilizantes, esmaltes, barnices, etc.

**20. El ácido hexanodioico (ácido adípico) es una de las materias que se utiliza en la fabricación del nailon, y se obtiene comercialmente oxidando ciclohexano con oxígeno, formándose también agua.**

PAU

***a)* Escribe y ajusta la ecuación correspondiente.**

***b)* Si se utilizan 50 g de ciclohexano, ¿qué cantidad teórica de ácido adípico debería formarse?**

***c)* Si en realidad se obtuvieron 67 g de ácido adípico, ¿cuál ha sido el rendimiento del proceso?**

*a)* La ecuación correspondiente a la formación del ácido adípico sería:

$$C_6H_{12} + 5/2\ O_2 \rightarrow COOH{-}(CH_2)_4{-}COOH + H_2O$$

*b)* Como la M.mol ($C_6H_{12}$) = 84 g/mol y M.mol ($C_6H_{10}O_4$) = = 146 g/mol, tendremos:

$$50\ g\ C_6H_{12} \cdot \frac{1\ mol}{84\ g} = 0{,}595\ moles\ C_6H_{12} \leftarrow 1{:}1 \rightarrow$$

$$\rightarrow 0{,}595\ moles\ C_6H_{10}O_4 \cdot \frac{146\ g}{mol} = 86{,}9\ g\ ácido\ adípico$$

*c)* El rendimiento del proceso será:

$$\frac{67}{86{,}9} \cdot 100 = 77\,\%$$

**21. Las reacciones que aparecen en la Tabla 10.3 son las de obtención de los polímeros dacrón (poliéster), neopreno y polietileno.**

PAU

***a)* Identifica cada uno de ellos.**

***b)* Justifica si son polímeros de adición o de condensación.**

***c)* Nombra cada uno de los grupos funcionales que aparecen en sus moléculas.**

***d)* ¿Dependen las propiedades de la longitud de la cadena? ¿Y del grado de entrecruzamiento?**

Tomando como base las fórmulas que aparecen en el enunciado, tendríamos:

I→ es el polietileno, formado a través de un mecanismo de adición del eteno, $CH_2 = CH_2$, que es un alqueno; sus propiedades dependen más que de la longitud de la cadena, de las posibles ramificaciones de esta, ya que se puede obtener polietileno de baja densidad y de alta densidad (más regular y cristalino).

II→ Es un poliéster, ya que la unión que se repite es $-CO-O-$; se ha formado por condensación entre un dialcohol (el etanodiol) y un ácido dicarboxílico (el ácido 1,4-bencenodioico). Sus propiedades no dependen excesivamente de la longitud de la cadena, sino de las posibles uniones que se establezcan entre dichas cadenas, que van a permitir un alto grado de empaquetamiento y, por tanto, fibras textiles resistentes y relativamente rígidas.

III→ Es el neopreno, concretamente el polímero *cis,* que se obtiene a través de un mecanismo de adición del 2-clorobutadieno y forma parte de los cauchos sintéticos; como grupo funcional, además del doble enlace, se encuentra el cloro. Sus propiedades dependen no solo de la longitud de la cadena, sino también de los entrecruzamientos que pueda haber en ella, ya que constituyen la llamada vulcanización del caucho que le otorga muchas de las cualidades específicas de este tipo de polímeros.

## Plásticos y medio ambiente. Cuestiones

**1. ¿A qué se debe la abundancia, a menudo excesiva, de plásticos en la sociedad moderna?**

A la presencia masiva de estos compuestos que son baratos de fabricar, muy variados en su utilización y apenas biodegradables después de su uso.

**2. ¿Qué ventajas y qué inconvenientes tiene la eliminación por incineración de los residuos plásticos?**

Su mayor ventaja es que en su combustión se libera gran cantidad de energía y quedan pocos residuos.

Su mayor inconveniente es que en esa combustión pueden emitirse a la atmósfera compuestos indeseados, que terminen siendo peligrosos para el entorno natural y humano.

**3. ¿Qué métodos se utilizan actualmente para obtener polímeros biodegradables?**

En general, se buscan polímeros que se descompongan con los agentes atmosféricos (lluvia, cambios de temperatura, luz solar, etc.). Para ello se introducen monómeros específicos en el polímero, o se modifican determinados aspectos durante el proceso de producción, o se utilizan monómeros biodegradables...

**4. ¿Qué ventajas tiene el reciclaje de los residuos plásticos?**

Una importante es la económica; todo lo que se pueda reutilizar, son materias primas que estamos ahorrando. Otra ventaja es la medioambiental, ya que pueden desaparecer del entorno miles de envoltorios que afean el paisaje y pueden crear problemas serios a seres vivos de nuestro entorno (asfixias, ataduras, etc.).

Por último, y cada vez más necesaria, la educación cívica que nos responsabiliza de nuestros actos ante la conveniencia del reciclado del mayor número posible de residuos.

## Actividades PAU de bloque

**1. Considera los elementos de números atómicos 4, 11, 17 y 33:**

***a)*** **Escribe su configuración electrónica indicando los electrones de la capa de valencia.**

***b)*** **Indica a qué grupo del sistema periódico pertenece cada elemento y si son metales o no metales.**

***c)*** **¿Cuál es el elemento más electronegativo y cuál el menos?**

***d)*** **¿Qué estados de oxidación serán los más frecuentes para cada elemento?**

***Orientación:*** **para resolver este problema es conveniente que memorices algunas de las partes más interesantes de la tabla periódica. Debes conocer, además, algunos elementos clave como referencia. Recuerda el concepto de electronegatividad y cómo varía a lo largo de la tabla periódica. Deduce los números de oxidación a partir de la estructura electrónica de gas noble que cada uno puede alcanzar en sus combinaciones a fin de estabilizarse.**

*a)* (Z = 4): $1s^2\ 2s^2$

Electrones de valencia: los dos de la capa segunda.

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

Electrones de valencia: el de la capa tercera.

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

Electrones de valencia: los siete de la capa tercera.

(Z = 33): $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^3$

Electrones de valencia: los cinco de la capa cuarta.

*b)* (Z = 4), grupo 2 por tener dos electrones de valencia, metal.

(Z = 11), grupo 1, por tener un electrón de valencia, metal.

(Z = 17), grupo 17, por tener siete electrones de valencia no metal.

(Z = 33), grupo 15, por tener cinco electrones de valencia tras orbitales tipo d, semimetal.

*c)* La electronegatividad aumenta al subir en los grupos y desplazarse a la derecha en el sistema periódico, por lo que el elemento más electronegativo será el (Z = 17) y el menos el (Z = 11).

*d)* Los estados de oxidación más frecuentes son aquellos que permiten alcanzar estructura de gas noble, siempre teniendo en cuenta el carácter metálico o no metálico del elemento. En función de esto, tendremos:

(Z = 4), estado de oxidación más frecuente +2.

(Z = 11), estado de oxidación más frecuente +1.

(Z = 17), estado de oxidación más frecuente −1.

(Z = 33), estado de oxidación más frecuente −3.

**2. Indica razonadamente si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones:**

***a)*** **Dos iones de carga +1 de los isótopos 23 y 24 del sodio (Z = 11) tienen el mismo comportamiento químico.**

***b)*** **El ion de carga −2 del isótopo 16 del oxígeno (Z = 8) presenta la misma reactividad que el ion de carga −1 del isótopo 18 del oxígeno.**

***c)*** **La masa atómica aproximada del cloro es 35,5, siendo este un valor promedio ponderado entre las masas de los isótopos 35 y 37, de abundancia 75 y 25 %, respectivamente.**

***d)*** **Los isótopos 16 y 18 del oxígeno se diferencian en el número de electrones que poseen.**

***Orientación:*** **para los apartados *a)* y *b)*, recuerda que la reactividad química siempre está relacionada con la estructura electrónica de la última capa. Para los apartados *c)* y *d)*, recuerda los conceptos de isótopo y masa atómica de un elemento.**

*a)* Cierta; ambas especies iónicas tienen la misma configuración electrónica, que es la responsable del comportamiento químico.

*b)* Falsa; en este caso, ambas especies tienen diferente configuración electrónica (una especie tiene 10 electrones y la otra 9 electrones), por lo que su reactividad química será diferente.

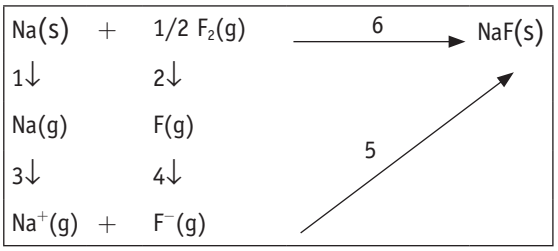
*c)* Cierta. La masa atómica de un elemento se considera como la media ponderada de sus isótopos en función de su abundancia relativa en la corteza terrestre:

$$\text{Masa atómica} = \frac{[A_1 \cdot (\%)_1 + A_2 \cdot (\%)_2 + A_3 \cdot (\%)_3 + \ldots]}{100}$$

$$\text{Ma(Cl)} = \frac{35 \cdot 75 + 37 \cdot 25}{100} = 35{,}5$$

*d)* Falsa; los isótopos de un elemento en estado neutro solo se diferencian en el número de neutrones que poseen.

**3. A partir del esquema del ciclo de Born-Haber para el fluoruro de sodio, nombra las energías implicadas en los procesos 1, 2 y 3; nombra las energías implicadas en los procesos 4, 5 y 6; justifica si son positivas o negativas las energías implicadas en los procesos 1, 2, 3, 4 y 5 y, en función del tamaño de los iones, justifica si la energía reticular del fluoruro sódico será mayor o menor, en valor absoluto, que la del cloruro de sodio.**




***Orientación:*** **observa el tipo de proceso que tiene lugar en cada paso. Emplea la fórmula para la obtención de la energía reticular.**

Proceso 1: calor de sublimación.

Proceso 2: energía de disociación.

Proceso 3: energía de ionización.

Proceso 4: electroafinidad.

Proceso 5: energía reticular.

Proceso 6: calor de reacción.

Las energías de los procesos 1, 2 y 3 son positivas porque es preciso dar energía a un átomo para pasarle al estado de gas, ya que sus moléculas tienen mayor actividad dinámica (proceso 1); también para disociar una molécula estable que al formarse desprendió esa misma energía en forma de energía de enlace (proceso 2); y por último, para quitar el último electrón de un átomo por la atracción coulombiana que experimenta respecto del núcleo (proceso 3).

Las energías de los procesos 4 y 5 son negativas porque se desprende energía cuando se capta un electrón, ya que la atracción nuclear compensa con creces la repulsión electrónica (proceso 4), y también cuando se forma el cristal iónico se desprende la energía reticular precisa para su formación (proceso 5).

La energía reticular viene dada por:

$$U = -\frac{Z_1 Z_2 e^2 N_A A}{d_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

donde $d_0$ es la distancia internuclear de los átomos que forman el cristal, luego cuanto mayor sea esta menor será en valor absoluto la energía reticular del cristal. Dado que $d_0$ se obtiene como la suma de los radios de los iones presentes, y como el radio del cloro es mayor porque tiene una capa más de electrones que el flúor, el valor de $d_0$ para el NaCl será mayor que el del NaF, por lo que $|U_{NaCl}| < |U_{NaF}|$.

**4. Dadas las siguientes moléculas: $PH_3$, $H_2S$, $CH_3OH$, $BeI_2$:**

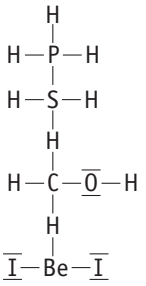
***a)* Escribe sus estructuras de Lewis.**

***b)* Razona si forman o no enlaces de hidrógeno.**

***c)* Explica si estas moléculas son polares o apolares.**

***Orientación:* para el apartado *a)* utiliza las reglas para diseñar las estructuras de Lewis, para *b)* y *c)* los conceptos de electronegatividad e hibridación.**

*a)*



*b)* Solamente el metanol presenta enlaces de hidrógeno debido a la alta polaridad del enlace O—H.

*c)* $PH_3$: molécula piramidal trigonal.

Hibridación $sp^3$. Molécula asimétrica con un par de electrones no compartidos.

$H_2S$: molécula angular. Hibridación $sp^3$. Molécula asimétrica con dos pares de electrones no compartidos.

$CH_3OH$: molécula tetraédrica. Hibridación $sp^3$ en el carbono. Molécula asimétrica por la presencia del grupo OH.

$BeI_2$: molécula lineal. Hibridación sp.

Basándonos en lo anterior, deducimos que todas son polares excepto $BeI_2$, que es la única molécula simétrica, así sus momentos dipolares se anulan.

## Actividades PAU de bloque

**1. La reacción de hidrogenación del eteno para dar etano es: $C_2H_4$ (g) + $H_2$ (g) → $C_2H_6$ (g).**

***a)* Calcula, a partir de las entalpías de combustión del eteno y del etano y de la entalpía de formación del agua, la entalpía de la reacción de hidrogenación, haciendo uso de la ley de Hess.**

***b)* Calcula la cantidad de calor que acompaña a la reacción de hidrogenación cuando se consumen 11,3 litros de $H_2$ a 1 atm de presión y 0 °C.**

**Datos: $\Delta H^o$ combustión ($C_2H_4$) = −1 386,1 kJ/mol; $\Delta H^o$ combustión ($C_2H_6$) = −1 539,9 kJ/mol; $\Delta H_f^o$ ($H_2O$) = = −285,6 kJ/mol; $R$ = 0,082 atm L mol$^{-1}$ K$^{-1}$.**

*a)* Las ecuaciones de combustión del eteno y del etano, así como la de formación del agua, se pueden expresar como:

(1) $C_2H_4$ (g) + 3 $O_2$ (g) → 2 $CO_2$ (g) + 2 $H_2O$ (l)
$\Delta H_c^o = -1\,386{,}1$ kJ

(2) $C_2H_6$ (g) + 7/2 $O_2$ (g) → 2 $CO_2$ (g) + 3 $H_2O$ (l)
$\Delta H_c^o = -1\,539{,}9$ kJ

(3) $H_2$ (g) + 1/2 $O_2$ (g) → $H_2O$ (l)
$\Delta H_f^o = -285{,}6$ kJ

Sumando a las ecuaciones (1) y (3), la inversa de la ecuación (2), se obtiene:

$C_2H_4$ (g) + 3 $O_2$ (g) + $H_2$ (g) + 1/2 $O_2$ (g) + 2 $CO_2$ (g) + + 3 $H_2O$ (l) → 2 $CO_2$ (g) + 2 $H_2O$ (l) + $H_2O$ (l) + $C_2H_6$ (g) + + 7/2 $O_2$ (g)

Que simplificando equivale a:

$C_2H_4$ (g) + $H_2$ (g) → $C_2H_6$ (g)

que es la ecuación de hidrogenación del eteno.

Utilizando la ley de Hess:

$\Delta H_R^o = \Delta H_1^o + \Delta H_3^o + (-\Delta H_2^o)$

$\Delta H_R^o = (-1\,386{,}1) + (-285{,}6) + (1\,539{,}9)$

$\Delta H_R^o = -131{,}8$ kJ/mol etano

*b)* El volumen de hidrógeno que se consume está medido en condiciones normales; por tanto:

$$11{,}3 \text{ L } (H_2) \cdot \frac{1 \text{ mol } (H_2)}{22{,}4 \text{ L } (H_2)} \cdot \frac{-131{,}8 \text{ kJ}}{\text{mol } (H_2)} = -66{,}49 \text{ kJ}$$

se desprenden en el proceso.

**2. Las entalpías de combustión del propano y el butano, a 25 °C y 1 atm, son −2 220 kJ/mol y −2 876 kJ/mol, respectivamente.**

***a)* Calcula la diferencia de calor desprendido al quemar 10 gramos de cada uno de estos gases.**

***b)* Calcula la diferencia de calor desprendido al quemar 10 litros de cada uno de estos gases, medidos a 25 °C y 1 atm.**

**Datos: masas atómicas: carbono: 12; hidrógeno: 1.**

**$R$ = 0,082 atm L mol$^{-1}$ K$^{-1}$.**

*a)* Las ecuaciones de combustión de ambos hidrocarburos se pueden expresar:

$C_3H_8$ (g) + 5 $O_2$ (g) → 3 $CO_2$ (g) + 4 $H_2O$ (l)
$\Delta H_c^o = -2\,220$ kJ/mol propano

$C_4H_{10}$ (g) + 6,5 $O_2$ (g) → 4 $CO_2$ (g) + 5 $H_2O$ (l)
$\Delta H_c^o = -2\,876$ kJ/mol butano

A partir de la estequiometría de ambas reacciones:

$$10 \text{ g } C_3H_8 \cdot \frac{1 \text{ mol } C_3H_8}{44 \text{ g } C_3H_8} \cdot \frac{-2\,220 \text{ kJ}}{\text{mol } C_3H_8} = -504{,}5 \text{ kJ}$$

se desprenden.

$$10 \text{ g } C_4H_{10} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_4H_{10}}{58 \text{ g } C_4H_{10}} \cdot \frac{-2\,876 \text{ kJ}}{\text{mol } C_4H_{10}} = -495{,}9 \text{ kJ}$$

se desprenden.

Por tanto, en la combustión de los 10 g de propano se desprenden 8,6 kJ más que en la combustión de los 10 g de butano.

*b)* A partir de la ecuación de los gases: $pV = nRT$:

$$n = \frac{pV}{RT};\ n = \frac{1 \text{ atm} \cdot 10 \text{ L}}{0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 0{,}41 \text{ mol}$$

de $C_3H_8$ y 0,41 moles de $C_4H_{10}$ se queman.

$$0{,}41 \text{ moles } C_3H_8 \cdot \frac{-2\,220 \text{ kJ}}{\text{mol } C_3H_8} = -908{,}5 \text{ kJ se desprenden.}$$

$$0{,}41 \text{ moles } C_4H_{10} \cdot \frac{-2\,876 \text{ kJ}}{\text{mol } C_4H_{10}} = -1\,177 \text{ kJ se desprenden.}$$

Por tanto, en la combustión de los 10 litros de butano se desprenden 268,5 kJ más que en ese mismo volumen de propano.

**3. Para la reacción: A + B → C + D, la ecuación de la velocidad determinada experimentalmente es, $v = k$ [A] [B]. Responde razonadamente a las siguientes cuestiones:**

***a)* ¿Cuál es el orden de la reacción?**

***b)* Si el valor de $\Delta H$ < 0 y $\Delta S$ > 0, ¿la reacción será espontánea?**

***c)* ¿Se trata de una reacción exotérmica?**

***d)* Si se añade un catalizador, ¿variarán los valores de $\Delta H$ e $\Delta G$?**

*a)* El orden total de reacción será la suma de los órdenes parciales de los reactivos A y B, que según la ecuación cinética son 1 + 1 = 2.

*b)* La reacción será espontánea cuando $\Delta G$ tenga valor negativo:

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$$

Como $\Delta H$ es negativo y $\Delta S$ es positivo, el término $T\Delta S$ será negativo siempre; por tanto $\Delta G$ será también siempre negativo, con lo que la reacción será espontánea.

*c)* La reacción será exotérmica porque el valor de $\Delta H$ es negativo.

*d)* Si se añade un catalizador, las constantes termodinámicas no variarán, lo que cambia es la energía de activación $E_a$, y por tanto la velocidad aumentará porque se alcanza con más facilidad el intermedio de reacción.

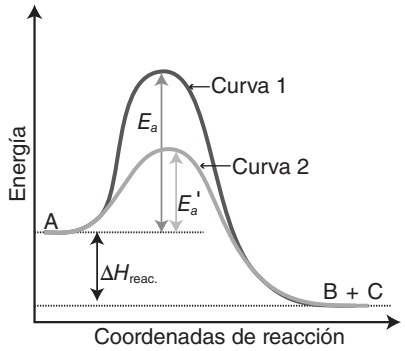
**4. Considerando el diagrama de energía que se muestra, para la reacción: A → B + C, contesta razonadamente a las siguientes preguntas:**

***a)* ¿Cuál puede ser la causa de la diferencia entre la curva 1 y la 2?**

***b)* ¿Para cuál de las dos curvas la reacción transcurre a mayor velocidad?**

***c)* ¿Qué les sucederá a las constantes de velocidad de reacción si se aumenta la temperatura?**

***d)* ¿La reacción es exotérmica o endotérmica?**




*a)* Que se haya introducido en el segundo caso un catalizador que disminuya la $E_a$ sin cambiar el resto de las variables termodinámicas.

*b)* Para la segunda, pues la $E_a$ es menor y por tanto se conseguirá llegar al estado de transición con más facilidad.

*c)* La constante de velocidad aumentará al aumentar la velocidad, pues según la ecuación de Arrhenius $k = A\ e^{-Ea/RT}$, a mayor $T$ mayor $k$.

Por otra parte, al aumentar la temperatura aumentará la $E_c$ de las moléculas, con lo cual tendrán mayor velocidad y el número de choques efectivos será mayor, ello implicará que muchas moléculas adquirirán una energía mayor que la de activación, $E_a$; con ello aumentará la velocidad de reacción.

*d)* La reacción será exotérmica, pues del diagrama se desprende que $\Delta H$ será negativo en ambos casos.

**5. Para la reacción de hidrogenación del eteno ($CH_2 = CH_2$), determina:**

***a)* La entalpía de reacción a 298 K.**

***b)* El cambio de energía de Gibbs de reacción a 298 K.**

***c)* El cambio de entropía de reacción a 298 K.**

***d)* El intervalo de temperaturas para el que dicha reacción no es espontánea.**

| Datos a 298 K | $CH_2 = CH_2$ | $CH_3 - CH_3$ |
|---|---|---|
| $\Delta H_f^o$/kJ mol$^{-1}$ | 52,3 | 84,7 |
| $\Delta G_f^o$/kJ mol$^{-1}$ | 68,1 | 32,9 |

*a)* $\Delta H_R^0 = \Sigma\Delta H_f^0$(productos) $- \Sigma\Delta H_f^0$(reactivos) $= 84{,}7 - 52{,}3 =$
$= 32{,}4$ kJ mol$^{-1}$

*b)* $\Delta G_R^0 = \Sigma\Delta G_f^0$(productos) $- \Sigma\Delta G_f^0$(reactivos) $= 32{,}9 - 68{,}1 =$
$= -35{,}2$ kJ mol$^{-1}$

*c)* Utilizamos la ecuación $\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$, de donde:

$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T = (32{,}4 - (-35{,}2))/298 =$
$= 226{,}8$ J mol$^{-1}$ K$^{-1}$

*d)* Para hallar en qué intervalo de temperaturas la reacción no es espontánea, tendremos que calcular en qué intervalo $\Delta G$ es positiva:

$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S > 0 \Rightarrow T < \Delta H/\Delta S$ (ya que $\Delta S$ es positiva)

$T < 32\,400$ kJ mol$^{-1}$/227 J mol$^{-1}$ K$^{-1}$ = 143 K (−130 ºC)

**6. *a)* Ordena razonadamente las siguientes sales de mayor a menor solubilidad en agua: $BaSO_4$, ZnS, $CaCO_3$, AgCl.**

***b)* Explica si se formará un precipitado de cloruro de plata al mezclar 100 mL de cloruro de sodio, NaCl, $2 \cdot 10^{-5}$ M con 100 mL de nitrato de plata, $AgNO_3$, $6 \cdot 10^{-5}$ M.**

**Datos: productos de solubilidad, $K_{ps}$: $BaSO_4 = 1{,}1 \cdot 10^{-10}$; ZnS $= 2{,}5 \cdot 10^{-22}$; $CaCO_3 = 9 \cdot 10^{-9}$ ; AgCl $= 1{,}1 \cdot 10^{-10}$.**

*a)* Como todas ellas forman dos iones (uno de cada signo) en disolución acuosa, sus solubilidades guardan proporcionalidad con sus productos de solubilidad, por lo que el orden será:

Más soluble: $CaCO_3 > BaSO_4 =$ AgCl > ZnS: Menos soluble

*b)* Tanto el cloruro de sodio como el nitrato de plata se disocian completamente en disolución acuosa, por lo que las concentraciones iónicas son idénticas a las iniciales (al obtenerse un solo ion de cada signo en la disociación).

Al juntarse cantidades idénticas en volumen de ambas disoluciones, la concentración iónica de cada especie se reduce a la mitad, por lo que tenemos una disolución de concentración $10^{-5}$ M en ion $Cl^-$ y $3 \cdot 10^{-5}$ M en ion $Ag^+$:

$[Cl^-]\,[Ag^+] = 10^{-5} \cdot 3 \cdot 10^{-5} = 3 \cdot 10^{-10} > K_s$

Como el producto de concentraciones es mayor que el producto de solubilidad, se produce la precipitación, aunque, al ser un valor tan cercano, habrá unas cantidades ínfimas de precipitado.

## Actividades PAU de bloque

**1. Dada una disolución acuosa 0,0025 M de ácido fluorhídrico, calcula:**

***a)* Las concentraciones en el equilibrio de HF, $F^-$ y $H^+$.**

***b)* El pH de la disolución y el grado de disociación.**

**Datos: $K_a = 6{,}66 \cdot 10^{-4}$.**

***Orientación:* las concentraciones en el equilibrio del apartado *a)* son: $[HF] = 0{,}0025 - x$; $[F^-] = [H_3O^+] = x$. Sustituidas en la expresión matemática de $K_a$, dan lugar a una ecuación de segundo grado.**

*a)*

| | $HF + H_2O$ | $\rightarrow$ | $F^-$ | + | $H_3O^+$ |
|---|---|---|---|---|---|
| [Inicial] | 0,0025 | | 0 | | 0 |
| Disociación | $-x$ | | $x$ | | $x$ |
| [Equilibrio] | $0{,}0025 - x$ | | $x$ | | $x$ |

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[F^-]}{[HF]} = \frac{x^2}{c - x}$$

$$x^2 = K_a\,(c - x)$$

como el valor de $K_a$ es del orden de $10^{-4}$, no se puede hacer la aproximación de $c - x = c$, y es preciso resolver la ecuación de segundo grado:

$$x^2 + 6{,}64 \cdot 10^{-4}x + 1{,}66 \cdot 10^{-6} = 0$$

que tiene por solución $x = 0{,}001$; por tanto:

$[F^-] = 0{,}001$ mol $L^{-1}$

$[H_3O^+] = 0{,}001$ mol $L^{-1}$

$[HF] = 0{,}0025 - 0{,}001 = 0{,}0015$ mol $L^{-1}$

*b)* $pH = -\log [H_3O^+] = -\log 0{,}001 = 3$

$$\alpha = \frac{x}{c} = \frac{0{,}001}{0{,}0025} = 0{,}4$$

**2. Una disolución acuosa de ácido acético 0,01 M está ionizada en un 4,2 %. Calcula:**

***a)* Su constante de ionización.**

***b)* ¿Qué concentración de ácido clorhídrico hay que preparar para tener un pH igual al de la disolución problema?**

***Orientación:* las concentraciones en el equilibrio son: $[CH_3COOH] = c\,(1 - \alpha)$; $[CH_3COO^-] = [H_3O^+] = c\,\alpha$.**

*a)* $[CH_3COOH] = 0{,}01$; $\alpha = 0{,}042$

| | $CH_3COOH + H_2O$ | $\rightarrow$ | $CH_3COO^-$ | + | $H_3O^+$ |
|---|---|---|---|---|---|
| [*en el equilibrio*] | $c(1 - \alpha)$ | | $c\alpha$ | | $c\alpha$ |

$$K_a = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]} = \frac{(c\alpha)^2}{c\,(1-\alpha)} = c\,\frac{\alpha^2}{1-\alpha} =$$

$$= 0{,}01\,\frac{0{,}042^2}{1 - 0{,}042} = 1{,}84 \cdot 10^{-5}$$

*b)* Para que el pH sea el mismo, la $[H_3O^+]$ tiene que ser igual en las dos disoluciones:

$[H_3O^+]_{equilibrio} = c\alpha = 0{,}01 \cdot 0{,}042 = 4{,}2 \cdot 10^{-5}$

como el ácido clorhídrico, HCl, es un ácido fuerte, está totalmente disociado:

$HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$

Y se cumple que:

$[H_3O^+]_{equilibrio} = [HCl]_{inicial} = 4{,}2 \cdot 10^{-4}$ moles/L

**3. Se dispone de una disolución acuosa 0,001 M de ácido 2-cloroetanoico cuya constante $K_a$ es $1{,}3 \cdot 10^{-3}$. Calcula:**

***a)* El grado de disociación del ácido.**

***b)* El pH de la disolución.**

***Orientación:* en el equilibrio $[HA] = c\,(1 - \alpha)$; $[A^-] = [H_3O^+] = c\,\alpha$;**

*a)* El ácido cloroetanoico es un ácido monoprótido que para abreviar lo denominamos HA.

| | $HA + H_2O$ | $\rightarrow$ | $A^-$ | + | $H_3O^+$ |
|---|---|---|---|---|---|
| [Inicial] | $c$ | | 0 | | 0 |
| Disociación | $-c\alpha$ | | $\alpha$ | | $\alpha$ |
| [Equilibrio] | $c\,(1 - \alpha)$ | | $c\alpha$ | | $c\alpha$ |

$$K_a = \frac{[A^-]\,[H_3O^+]}{[HA]} = \frac{c\alpha\;c\alpha}{c\,(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

expresión de la que se puede despejar $\alpha$. ¡Atención!, no se puede hacer la aproximación $1 - \alpha = 1$; hay que resolver la ecuación de segundo grado.

$$\alpha^2 + \frac{K_a}{c}\alpha + \frac{K_a}{c} = 0\,;\ \alpha^2 + 1{,}3\,\alpha - 1{,}3 = 0$$

$$\alpha = 0{,}66$$

*b)* $[H_3O^+] = c\alpha = 0{,}001 \cdot 0{,}66 = 6{,}6 \cdot 10^{-4}$

$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 6{,}6 \cdot 10^{-4} = 3{,}18$

**4. Una disolución acuosa 0,01 M de un ácido débil HA tiene un grado de disociación de 0,25. Calcula:**

***a)* La $K_a$ del ácido.**

***b)* El pH de la disolución.**

***c)* La $K_b$ de la base conjugada $A^-$.**

***Orientación:* en el equilibrio $[HA] = c\,(1 - \alpha)$; $[A^-] = [H_3O^+] = c\,\alpha$.**

*a)*

| | $HA + H_2O$ | $\rightarrow$ | $A^-$ | + | $H_3O^+$ |
|---|---|---|---|---|---|
| [Inicial] | $c$ | | 0 | | 0 |
| Disociación | $-c\alpha$ | | $\alpha$ | | $\alpha$ |
| [equilibrio] | $c\,(1 - \alpha)$ | | $c\alpha$ | | $c\alpha$ |

$$K_a = \frac{[A^-]\,[H_3O^+]}{[HA]} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \cong c\alpha^2 = 0{,}01 \cdot 0{,}25^2 =$$

$$= 6{,}25 \cdot 10^{-4}$$

*b)* $[H_3O^+] = c\alpha = 0{,}01 \cdot 0{,}25 = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$

$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 2{,}5 \cdot 10^{-3} = 2{,}60$

*c)* $K_a\, K_b = K_w = 10^{-14}$

$$K_b = \frac{10^{-14}}{K_a} = \frac{10^{-14}}{2{,}5 \cdot 10^{-3}} = 4 \cdot 10^{-12}$$

**5. Se preparan 500 mL de una disolución que contiene 0,02 moles de un ácido orgánico monoprótido cuyo pH es 5,7. Calcula:**

***a)* La constante de disociación del ácido.**

***b)* El grado de disociación del ácido en disolución.**

***c)* La constante $K_b$ de la base conjugada.**

*a)* $HA + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$

[Equilibrio] $c - x \simeq c \quad x \quad x$

Como se trata de un ácido muy débil $c - x \simeq c$;
$c = 0{,}02$ moles/0,5 L = 0,04 moles/L.

$$K_a = \frac{[A^-]\,[H_3O^+]}{[HA]} = \frac{x^2}{c} = \frac{(1{,}99 \cdot 10^{-6})^2}{0{,}04} = 9{,}9 \cdot 10^{-11}$$

*b)* $\alpha = \sqrt{\dfrac{K_a}{c}} = \sqrt{\dfrac{9{,}9 \cdot 10^{-11}}{0{,}04}} = 4{,}97 \cdot 10^{-5}$

*c)* $K_a \cdot K_b = K_w = 10^{-14}$

$$K_b = \frac{10^{-14}}{K_a} = \frac{10^{-14}}{9{,}9 \cdot 10^{-11}} = 1{,}01 \cdot 10^{-4}$$

**6. Se dispone de 250 mL de una disolución que contiene 5 g de ácido bromoacético (bromoetanoico) cuya $K_a = 1{,}25 \cdot 10^{-3}$. Escribe los equilibrios correspondientes y calcula:**

***a)* El grado de disociación.**

***b)* Los gramos de hidróxido potásico necesarios para neutralizar completamente el ácido.**

**Datos: masas atómicas C = 12; O = 16; H = 1; Br = 79,9; K = 39,1.**

***Orientación:* considera que la adición de los gramos de KOH no produce aumento de volumen.**

*a)* Mm $BrCH_2-COOH = 138{,}9$.

A partir de ahora al ácido bromoacético lo denominamos HACBr.

N.º moles HACBr = n.º g/Mm = 5 g/138,9 g mol L = = 0,036 mol

[HACBr] = n.º moles HACBr/n.º L disolu. = 0,036 mol/0,25 L = = 0,14 mol $L^{-1}$

$HACBr + H_2O \rightarrow ACBr^- + H_3O^+$

[Equilibrio] $c(1-\alpha) \simeq c \quad c\alpha \quad c\alpha$

Como se trata de un ácido muy débil $c\,(1-\alpha) \simeq c$;

$$K_a = \frac{[ACBr^-][H_3O^+]}{[HACBr]} = \frac{c^2\alpha^2}{c}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{Ka}{c}} = \sqrt{\frac{1{,}25 \cdot 10^{-3}}{0{,}14}} = 0{,}095$$

*b)* n.º moles HACBr = n.º moles KOH

n.º moles KOH = 0,036 mol

n.º g KOH = n.º moles KOH · MmKOH = 0,036 · 56 = 2,01

**7. Para obtener 3,08 g de un metal M por electrolisis se pasa una corriente de 1,3 A a través de una disolución de $MCl_2$ durante 2 horas. Calcula:**

***a)* La masa atómica del metal.**

***b)* Los litros de cloro producidos medidos a 1 atmósfera y 273 K.**

**Datos: constante de Faraday $F = 96\,500$ C $eq^{-1}$; $R = 0{,}082$ atm L $mol^{-1}$ $K^{-1}$.**

***Orientación:* de la segunda ley de Faraday:**

**masa atómica = masa (g) n $F/I\,t$ = 63,5 g.**

*a)* A partir de la segunda ley de Faraday:

$$\text{n.º equivalentes depositados} = \frac{\text{masa (g)}}{\text{Meq (g)}} = \frac{\text{masa (g)}}{\dfrac{\text{Ma (g)}}{\text{n.º e}^-}} = \frac{I\,t}{F}$$

se puede determinar la masa atómica (Ma):

$$\text{Masa atómica del metal} = \text{Ma (g)} = \frac{\text{masa(g)}\; n\,F}{It} =$$

$$= \frac{3{,}08\text{ g} \cdot 2 \cdot 96\,500\ C}{1{,}3\text{ A} \cdot 7\,200\ s} = 63{,}5\text{ g}$$

*b)* Se calculan los moles de cloro desprendidos a partir de los moles de metal depositados:

$$\text{n.º moles de metal depositados} = \frac{\text{masa (g)}}{\text{Ma (g/mol)}} =$$

$$= \frac{3{,}08\text{ g}}{63{,}5\text{ g/mol}} = 0{,}048\text{ moles}$$

De la estequiometría del proceso se deduce que:

n.º moles de $Cl_2$ desprendidos en el ánodo = n.º de moles de metal depositados en el cátodo

n.º de moles $Cl_2$ desprendidos = 0,048 moles

A partir de la ecuación de estado de los gases se puede calcular el volumen de cloro desprendido:

$$pV = nRT$$

$$V_{Cl_2} = \frac{\text{n.º moles } Cl_2\ \ R\,T}{p} =$$

$$= \frac{0{,}048\text{ mol} \cdot 0{,}082\text{ atm L}K^{-1}\text{ mol}^{-1}}{1\text{ atm}} = 1{,}07\text{ L}$$

## Actividades PAU de bloque

**1. Las centrales térmicas (para producir energía eléctrica) son fuentes puntuales de $SO_2$, dependiendo la cuantía de las emisiones de dicho gas del tipo de combustible, como se observa en la tabla siguiente:**

| *Combustible* | *Emisiones de $SO_2$ (planta de 1 000 MW)* |
|---|---|
| Carbón | 93 000 kg/h |
| Fuel | 44 000 kg/h |
| Gas | 2 000 kg/h |

***a)* Explica cuál de los tres combustibles contamina más la atmósfera.**

***b)* ¿Cuál de ellos acidifica menos los suelos cercanos a las centrales?**

***c)* ¿Se produce en las centrales térmicas algún otro gas con efecto negativo en el medio ambiente?**

***d)* ¿Por qué se hacen campañas en las ciudades para cambiar las calderas de carbón de la calefacción?**

***Orientación:* para resolverlo debes calcular la cantidad de contaminante que cada combustible emite.**

*a)* El carbón, porque su emisión de $SO_2$ es la mayor.

*b)* La acidificación del suelo proviene de la transformación del $SO_2$ en $H_2SO_4$, de modo que el que menos acidifica es el que menos emite $SO_2$, es decir el gas.

*c)* Se produce dióxido de carbono, que sigue la misma pauta relativa de emisión que el dióxido de azufre en relación con los combustibles de la tabla superior.

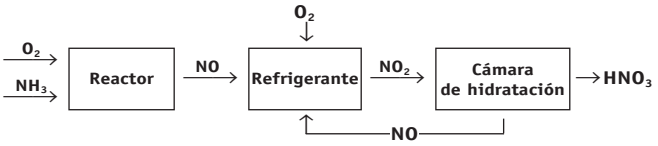
*d)* Por ser el carbón el mayor contaminante, como se puede ver en la tabla.

**2. El esquema de obtención industrial del ácido nítrico puede resumirse en las siguientes etapas:**

**I)** $4\ NH_3\ (g) + 5\ O_2\ (g) \rightleftarrows 4\ NO\ (g) + 6\ H_2O\ (l)$ $\Delta H = -903{,}7$ kJ

**II)** $2\ NO\ (g) + O_2\ (g) \rightleftarrows 2\ NO_2\ (g)$ $\Delta H = -113{,}36$ kJ

**III)** $3\ NO_2\ (g) + H_2O\ (l) \rightarrow 2\ HNO_3\ (g) + NO\ (g)$




***a)* Escribe los números de oxidación del nitrógeno en cada uno de los compuestos. Explica qué tipo de reacción redox se produce en cada una de las etapas del proceso.**

***b)* ¿Cómo afectaría un aumento de presión y de temperatura en los equilibrios I y II?**

***Orientación:* recuerda lo que aprendiste en el capítulo de las reacciones de intercambio de electrones y aplica el principio de Le Chatelier.**

*a)* $NH_3$: n.º de oxidación del N es $-3$.
NO: n.º de oxidación del N es $+2$.
$NO_2$: n.º de oxidación del N es $+4$.
$HNO_3$: n.º de oxidación del N es $+5$.

En la etapa I ($4\ NH_3 + 5\ O_2 \rightleftarrows 4\ NO + 6\ H_2O$), el nitrógeno pasa de número de oxidación $-3$ a $+2$, por lo que se trata de una oxidación.

En la etapa II ($2\ NO + O_2 \rightleftarrows 2\ NO_2$), el nitrógeno pasa de número de oxidación $+2$ a $+4$, por lo que se trata de una oxidación.

En la etapa III ($3\ NO_2 + H_2O \rightleftarrows 2\ HNO_3 + NO$), el nitrógeno pasa de número de oxidación $+4$ a $+5$, por lo que se trata también de una oxidación.

*b)* Aplicando el Principio de Le Chatelier, el aumento de la presión desplazará el equilibrio hacia donde haya menor número de moles gaseosos, es decir, hacia los productos en la etapa I y también en la etapa II.

El aumento de temperatura desplazaría a las dos etapas hacia la formación de reactivos, pues en ambas se desprende calor.

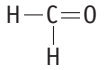
**3. *a)* Representa e indica la forma geométrica que adoptan los compuestos orgánicos: $CH_4O$ y $CH_2O$.**

***b)* Indica el valor aproximado de los ángulos de enlace alrededor del átomo central de carbono en ambas moléculas.**

La fórmula $CH_4O$ se corresponde con el metanol ($CH_3OH$) y la fórmula $CH_2O$ con el metanal (HCHO). Según eso:

– En el $CH_3OH$, el carbono tiene hibridación $sp^3$, formando cuatro enlaces sencillos (tres con los hidrógenos y uno con el oxígeno) en las direcciones de los vértices de un tetraedro y, por tanto, con ángulos de enlace interatómico C—H de 109° aproximadamente.

– En el metanal:



el carbono tiene hibridación $sp^2$, formando tres enlaces sencillos, coplanarios entre sí y con ángulos interatómicos de 120°, uno con el oxígeno y dos con los dos hidrógenos.

Además, forma un enlace *pí* (doble enlace) con el oxígeno, por encima y por debajo del plano de los tres enlaces sencillos.

**4. Completa, razonadamente, las siguientes reacciones y nombra sus reactivos y productos orgánicos.**

***a)*** $CH_4 + Cl_2 \rightarrow$

***b)*** $CH_3-CH{=}CH_2 + HCl \rightarrow$

***c)*** $CH_3-CHOH-CH_3 + [O]$ **(oxidación)** $\rightarrow$

***d)*** $CH_3-CHO + H_2$ **(reducción)** $\rightarrow$

Las ecuaciones que nos proponen serían:

*a)* $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + CH_2Cl_2 + CH_3-CH_2Cl + \ldots$
*metano* *clorometano + diclorometano + cloroetano + …*

Es una reacción de sustitución, presumiblemente de carácter radicálico, por lo que se obtendría una mezcla heterogénea de derivados halogenados.

*b)* $CH_3—CH{=}CH_2 + HCl \rightarrow CH_3—CHCl—CH_3 + CH_3—CH_2—CH_2Cl$
*propeno* *2-cloropropano* *1-cloropropano*

Es una adición electrófila al doble enlace del propeno. Por la regla de Markownikoff, el 2-cloropropano sería mayoritario.

*c)* $CH_3—CHOH—CH_3 + [O] \rightarrow CH_3—CO—CH_3 + H_2$
*2-propanol* *propanona*

Es una reacción de oxidación, habitualmente catalizada con $KMnO_4$ o $K_2Cr_2O_7$.

*d)* $CH_3 - CHO + H_2 \rightarrow CH_3 - CH_2OH$
*etanal* *etanol*

Es una reacción de reducción catalizada por $AlLiH_4$.

**5. Un compuesto orgánico contiene carbono, hidrógeno y oxígeno. Por combustión completa de 0,129 g del mismo se obtienen 0,535 g de dióxido de carbono y 0,219 g de vapor de agua. En estado gaseoso, 2,43 g de ese compuesto ocupan un volumen de 1,09 litros a 1 atm de presión y 120 °C. Determina la fórmula empírica y la fórmula molecular del compuesto, y nombra al menos dos compuestos compatibles con la fórmula molecular obtenida.**

En la combustión del compuesto orgánico, todo el C se convierte en $CO_2$ y todo el H en $H_2O$.

Por tanto:

$$0{,}535 \text{ g } CO_2 \cdot \frac{12 \text{ g C}}{44 \text{ g } CO_2} = 0{,}146 \text{ g de C}$$

$$0{,}219 \text{ g } H_2O \cdot \frac{2 \text{ g H}}{18 \text{ g } H_2O} = 0{,}024 \text{ g de H}$$

De donde se obtiene que la masa de oxígeno es:

$$0{,}219 - (0{,}146 + 0{,}024) = 0{,}049 \text{ g de O}$$

Dividiendo entre sus respectivas masas atómicas:

$$0{,}146 \text{ g C} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} = 0{,}0122 \text{ moles de C}$$

$$0{,}024 \text{ g H} \cdot \frac{1 \text{ mol H}}{1 \text{ g H}} = 0{,}024 \text{ moles H}$$

$$0{,}049 \text{ g O} \cdot \frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ g O}} = 0{,}003 \text{ moles O}$$

Dividiendo por el valor más pequeño, 0,003, se obtiene que la fórmula empírica del compuesto es $C_4H_8O$, cuya masa es de 72 g/mol.

A partir de la ecuación de Clapeyron:

$$pV = nRT \rightarrow pV = \frac{mRT}{\text{M mol}} \rightarrow \text{M mol} =$$

$$= \frac{mRT}{pV} = \frac{2{,}43 \text{ g} \cdot 0{,}082 \text{ atm L/mol K} \cdot 393 \text{ K}}{1 \text{ atm} \cdot 1{,}09 \text{ L}} = 71{,}8 \text{ g/mol}$$

En este caso, la masa molecular (71,8) coincide con la masa de la fórmula empírica (72) y por lo tanto, ambas fórmulas serán $C_4H_8O$.

Posibles compuestos compatibles con esa fórmula molecular serían:

$CH_3—CH_2—CH_2—CHO$ (propanal)

$CH_3—CH_2—CO—CH_3$ (butanona)

$CH_3—CH_2—O—CH{=}CH_2$ (eteniletiléter)

$CH_2{=}CH—CH_2—CH_2OH$ (3-buten-1-ol)

**6> Nombra los reactivos, los productos, el tipo de reacción y escribe las reacciones que permiten obtener:**

***a)* Acetato de propilo.**

***b)* Propanoato de amonio.**

***c)* Propano a partir de propino.**

***d)* Butanona a partir de un alcohol.**

Las reacciones que se utilizan para obtener esos productos son:

*a)* $CH_3—COOH + OHCH_2—CH_2—CH_3 \rightarrow$
*ácido acético* *1-propanol*
$\rightarrow CH_3—COO—CH_2—CH_2—CH_3 + H_2O$
*acetato de propilo*

Es una reacción de esterificación, que debe desarrollarse en medio ácido.

*b)* $CH_3—CH_2—COOH + NH_3 \rightarrow CH_3—CH_2—COONH_4$
*ácido propanoico* *propanoato de amonio*

Es una reacción ácido-base con la formación de la correspondiente sal.

*c)* $CH{\equiv}C—CH_3 + 2\ H_2 \rightarrow CH_3—CH_2—CH_3$
*propino* *propano*

Es una reacción de adición electrófila al triple enlace C≡C. También se suelen utilizar catalizadores metálicos (Cu, Ni,...) para que el proceso sea más rápido.

*d)* $CH_3—CH_2OH—CH_2—CH_3 \rightarrow CH_3—CO—CH_2—CH_3$
*2-butanol* *butanone*

Es una reacción de oxidación, en la que se utiliza $KMnO_4$ o $K_2Cr_2O_7$ y calor como catalizadores.