

NOMENCLATURA Y FORMULACION QUÍMICA

Julio Anguiano Cristóbal



Números de oxidación y reglas de asignación**Combinaciones binarias del H y del O**

Metal-no metal y no metal-no metal

Ácidos inorgánicos

Iones: cationes y aniones

Peróxidos, hiperóxidos y ozónidos.

Hidróxidos

Sales de ácidos inorgánicos

Hidrocarburos.

Alcanos de cadena lineal y ramificados

Alcanos cíclicos

Halo-alcanos

Alquenos

Alqueniilos o radicales con doble enlace

Alquenos cíclicos

Alquinos

Alquiniilos o radicales con triple enlace

Hidrocarburos con dobles y triples enlaces

Hidrocarburos aromáticos

Compuestos oxigenados

Alcoholes

Fenoles

Alcoxi y fenoxi (radicales de alcoholes y fenoles)

Sales de alcoholes y fenoles

Éteres o alcoxialcanos

Aldehídos

Cetonas

Radicales de aldehídos y cetonas (Alcanoilo o Acilo)

Ácidos carboxílicos y derivados

Sales de ácidos carboxílicos

Ésteres o alcanooatos de alquilo

Radical éster (Alcoxycarbonilo y Aciloxi).

Compuestos nitrogenados

Aminas y sales de amonio

Nitrilos o cianuros

Nitroderivados

Amidas

Ejercicios de nomenclatura y formulación química**Introducción:**

Para aprender correctamente y de la forma más rápida la nomenclatura y formulación química son imprescindibles los siguientes puntos

1º) Saber los **símbolos** de todos los elementos químicos de la Tabla Periódica.

2º) Saber los elementos que están incluidos en los **18 grupos** de la Tabla Periódica.

3º) Localizar cualquier **elemento químico** en su **grupo** correspondiente.

4º) Saber qué elementos son **metales** y cuáles son **no metales**.

5º) Conocer el **significado** y los **números de oxidación** de los elementos químicos.

Concepto de número de oxidación:

Definición: “El número de oxidación de un elemento es un concepto empírico definido como la **carga iónica efectiva** obtenida por exagerar el desplazamiento de los electrones en un enlace covalente y suponiendo que la transferencia es completa.

Ejemplo: El compuesto cloruro de hidrógeno o ácido clorhídrico HCl está formado por los átomos H y Cl unidos mediante un par de electrones, uno procedente del H y el otro del Cl. Se representa electrónicamente por **H:Cl**, y el Cl atrae a los electrones de enlace con más intensidad que el H, debido a que tiene una carga nuclear mayor ($Z=17$) que el H ($Z=1$). El resultado es que estos se desplazan hacia el Cl. Es decir, hay un desplazamiento parcial de los electrones hacia el átomo de Cl. Este fenómeno lo representamos mediante H^+Cl^- y decimos que el número de oxidación del H es **+1** y que el número de oxidación del Cl es **-1**.

Hay que tener presente que

- ✓ El número de oxidación de los elementos químicos en los compuestos no tiene por qué ser siempre el mismo.
- ✓ El número de oxidación de un elemento químico, en un determinado compuesto, se asigna aplicando las reglas que vamos a ver posteriormente. Las reglas, se basan en las ideas que los químicos han desarrollado sobre el proceso que siguen los átomos en las moléculas compartiendo sus electrones.

Las reglas se aplican en el orden dado y debemos parar cuando se halla obtenido el número de oxidación, ya que una regla posterior podría contradecir una anterior.

Las reglas llevan implícitos los dos puntos siguientes:

1. El número de oxidación de una sustancia elemental o elemento químico es cero.
2. El número de oxidación de un ion monoatómico es igual al número de carga del ion.

Reglas para asignar el número de oxidación:

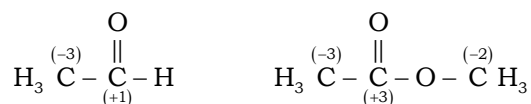
- 1ª) La suma de los números de oxidación de todos los átomos, en las especies químicas, es igual a su carga total.
- 2ª) Los átomos en su forma elemental tienen un número de oxidación 0.

- 3ª) Para los elementos: a) del grupo 1 (I) tienen número de oxidación +1; b) del grupo 2 (II) tienen número de oxidación +2; c) del grupo 13 (excepto el B) tienen número de oxidación +3 para iones M^{3+} ; d) del grupo 14 (excepto C y Si) tienen número de oxidación +4 para M^{4+} y +2 para M^{2+} .
- 4ª) Para el H el número de oxidación es +1 en su combinación con los no metales y -1 en su combinación con metales.
- 5ª) Para el F el número de oxidación es -1 en todos sus compuestos.
- 6ª) Para el O los números de oxidación son: a) -2 a menos que se combine con el F; b) -1 en los peróxidos $(O_2)^{2-}$; c) $-1/2$ en superóxidos $(O_2)^{1-}$; d) $-1/3$ en ozónidos $(O_3)^{1-}$.

El número de oxidación del carbono en los compuestos formados por la unión de varios átomos de C se determina de la siguiente forma: el C es cero respecto a otro C, negativo respecto al H y positivo respecto a los grupos que contengan O y N. Así, el H tiene un número de oxidación +1, el O tiene -2 y en los peróxidos -1, el N tiene -3 en aminas y +3 en nitrocompuestos.

Podemos establecer una serie de reglas para escribir los números de oxidación para los átomos de carbono:

1ª) Para obtener el número de oxidación del átomo de carbono, restamos el número de enlaces al hidrógeno del número de enlaces al oxígeno. Esto significa que por ejemplo para el carbono carbonilo, que tiene un doble enlace $C=O$, debemos contar los dos enlaces. Así para el acetaldehído, el átomo de carbono carbonilo tiene un número de oxidación de +1, y el carbono metílico tiene un número de oxidación de -3. Es importante hacer notar que los dos carbonos metílicos en el acetato de etilo no tienen el mismo número de oxidación, uno es de -3 y el otro de -2.



2ª) Los enlaces entre carbono y nitrógeno son tratados exactamente como enlaces entre carbono y oxígeno, ya que son más electronegativos que el carbono. En un enlace entre dos átomos de igual electronegatividad, como dos átomos de carbono, los electrones se considera que están compartidos por igual.

Representación de las fórmulas: En los compuestos binarios, la fórmula del compuesto está formada por dos elementos, y se escribe como se encuentran en la Tabla Periódica de los Elementos, es decir, a la izquierda el que tiene número de oxidación positivo y a la derecha el negativo.

Combinaciones binarias del hidrógeno.-

Son las combinaciones del H con otro elemento de la tabla periódica. Se dividen en tres tipos: hidrácidos, hidrógeno con otros no metales y hidruros metálicos

Hidrácidos: combinaciones del H con los elementos no metálicos F, Cl, Br, I, S, Se y Te.

HF	fluoruro de hidrógeno	ácido fluorhídrico
HCl	cloruro de hidrógeno	ácido clorhídrico
HBr	bromuro de hidrógeno	ácido bromhídrico
HI	yoduro de hidrógeno	ácido yodhídrico
H ₂ S	sulfuro de hidrógeno	ácido sulfhídrico
H ₂ Se	seleniuro de hidrógeno	ácido selenhídrico
H ₂ Te	telururo de hidrógeno	ácido telurhídrico

Hidrógeno con otros no metales:

NH ₃	amoníaco	trihidruro de nitrógeno
PH ₃	fosfina	trihidruro de fósforo
AsH ₃	arsina	trihidruro de arsénico
SbH ₃	estibina	trihidruro de antimonio
CH ₄	metano	
SiH ₄	silano	

Hidruros metálicos:

LiH	hidruro de litio
NaH	hidruro de sodio
KH	hidruro de potasio
BeH ₂	hidruro de berilio
MgH ₂	hidruro de magnesio
CaH ₂	hidruro de calcio
AlH ₃	hidruro de aluminio
GaH ₃	hidruro de galio
GeH ₄	hidruro de germanio
SnH ₄	hidruro de estaño
PbH ₄	hidruro de plomo

Los hidruros de los metales de transición, preferentemente los de los grupos IIIB (grupo del Sc ó 3) a VIII (grupo del Ni ó 10), difieren bastante de los hidruros anteriores. La mayoría de ellos más que tratarse de verdaderos hidruros suelen ser compuestos de occlusión del H dentro de las redes metálicas y no llegan a tener una composición estequiométrica razonable, a excepción de algunos casos como el UH₃.

Combinaciones binarias del oxígeno.- El oxígeno es un elemento químico que se combina con casi todos los elementos de la tabla periódica. El número de oxidación del O en los óxidos es -2 (excepto con el F que es +2) y en los peróxidos es -1. (CaO ; BaO₂ ; OF₂). Sus combinaciones binarias se conocen con el nombre de óxidos y se formulan escribiendo el oxígeno a la derecha de la fórmula.

Fórmula	Nombre sistemático	Nombre según Stock
Li ₂ O	óxido de litio	óxido de litio
K ₂ O	óxido de potasio	óxido de potasio
MgO	óxido de magnesio	óxido de magnesio
CaO	óxido de calcio	óxido de calcio
Sc ₂ O ₃	trióxido de dioscandio	óxido de escandio(III)
TiO ₂	dióxido de titanio	óxido de titanio(IV)
V ₂ O ₅	pentóxido de divanadio	óxido de vanadio(V)
Cr ₂ O ₃	trióxido de dicromo	óxido de cromo(III)
CrO ₃	trióxido de cromo	óxido de cromo(VI)
MnO	óxido de manganeso	óxido de manganeso(II)
MnO ₂	dióxido de manganeso	óxido de manganeso(IV)
FeO	óxido de hierro	óxido de hierro(II)
Fe ₂ O ₃	trióxido de dihierro	óxido de hierro(III)
CoO	óxido de cobalto	óxido de cobalto(II)
Co ₂ O ₃	trióxido de dicobalto	óxido de cobalto(III)
Cu ₂ O	óxido de dicobre	óxido de cobre(I)
CuO	óxido de cobre	óxido de cobre(II)
B ₂ O ₃	óxido de boro	óxido de boro
CO	óxido de carbono	óxido de carbono(II)
CO ₂	dióxido de carbono	óxido de carbono(IV)
N ₂ O	óxido de dinitrógeno	óxido de nitrógeno(I)
NO	óxido de nitrógeno	óxido de nitrógeno(II)
N ₂ O ₃	trióxido de dinitrógeno	óxido de nitrógeno(III)
NO ₂	dióxido de nitrógeno	óxido de nitrógeno(IV)
N ₂ O ₄	tetróxido de dinitrógeno	
N ₂ O ₅	pentóxido de dinitrógeno	óxido de nitrógeno(V)
SO ₂	dióxido de azufre	óxido de azufre(IV)
SO ₃	trióxido de azufre	óxido de azufre(VI)

Cl ₂ O	óxido de dicloro	óxido de cloro(I)
ClO ₂	dióxido de cloro	óxido de cloro(IV)

Otras combinaciones binarias.-

Metales y no metales: La fórmula se escribe colocando el metal a la izquierda y el no metal a la derecha. Igual que se encuentran en la tabla periódica, es decir, los metales a la izquierda y los no metales a la derecha.

Se nombran empezando por el no-metal con el sufijo **-uro**.

Fórmula	Nombre sistemático	Nombre según Stock
CaF ₂	difluoruro de calcio	fluoruro de calcio
FeCl ₂	dicloruro de hierro	cloruro de hierro(II)
FeCl ₃	tricloruro de hierro	cloruro de hierro(III)
CuBr	bromuro de cobre	bromuro de cobre(I)
CuBr ₂	dibromuro de cobre	bromuro de cobre(II)
MnS	sulfuro de manganeso	sulfuro de manganeso(II)
MnS ₂	disulfuro de manganeso	sulfuro de manganeso(IV)
V ₂ S ₅	pentasulfuro de divanadio	sulfuro de vanadio(V)
Mg ₃ N ₂	dinitruro de trimagnesio	nitruro de magnesio
CrB	boruro de cromo	boruro de cromo(III)
Ni ₂ Si	siliciuro de níquel	siliciuro de níquel(II)
K ₂ Se	seleniuro de dipotasio	seleniuro de potasio
Ni ₂ Si	siliciuro de níquel	siliciuro de níquel(II)
Hg ₃ N ₂	dinitruro de trimercurio	nitruro de mercurio(II)
SbF ₃	trifluoruro de antimonio	fluoruro de antimonio(III)

No metal con no metal: Estas combinaciones se nombran igual que las anteriores, es decir, añadiendo la **terminación -uro al elemento que esté escrito a la derecha**. Debe colocarse a la derecha el que esté más a la derecha en la siguiente secuencia (más a la derecha en la Tabla Periódica) o más arriba en un grupo:

Rn, Xe, Kr, Ar, Ne, He, B, Si, C, Sb, As, P, N, H, Te, Se, S, At, I, Br, Cl, F

Fórmula	Nombre sistemático	Nombre según Stock
BrF	fluoruro de bromo	fluoruro de bromo(I)
BrF ₃	trifluoruro de bromo	fluoruro de bromo(III)
BrCl	cloruro de bromo	cloruro de bromo(I)
IBr ₃	tribromuro de yodo	bromuro de yodo(III)
IF ₇	heptafluoruro de yodo	fluoruro de yodo(VII)
SF ₄	tetrafluoruro de azufre	fluoruro de azufre(IV)
NCl ₃	tricloruro de nitrógeno	cloruro de nitrógeno(III)
SiC	carburo de silicio	carburo de silicio
BP	fosfuro de boro	fosfuro de boro
As ₂ Se ₃	triseleniuro de diarsénico	seleniuro de arsénico(III)
CS ₂	disulfuro de carbono	sulfuro de carbono
Si ₃ N ₄	tetranitruro de trisilicio	nitruro de silicio
B ₂ S ₃	trisulfuro de diboro	sulfuro de boro

Ácidos Inorgánicos.-

Los ácidos inorgánicos los podemos dividir en **hidrácidos**, ya vistos, y **oxoácidos**. Los oxoácidos tienen de fórmula general **H_aX_bO_c** siendo X un elemento no metálico y a veces un metal de transición que se encuentra en estado de oxidación elevado.

Para calcular el número de oxidación del elemento X, en el oxoácido, que ha de ser positivo, consideramos que cada átomo de O tiene número de oxidación -2 y que cada átomo de H tiene +1. Es decir: n° de oxidación del átomo X=(2·c-a)/b

Si X es halógeno o del grupo 17:

Fórmula	Nombre tradicional	Nombre funcional	Nombre sistemático
HClO	ácido hipocloroso	ácido oxoclorico(I)	oxoclorato(I) de hidrógeno
HBrO	ácido hipobromoso	ácido oxobromico(I)	oxobromato(I) de hidrógeno
HIO	ácido hipoyodoso	ácido oxoyódico(I)	oxoyodato(I) de hidrógeno
HClO ₂	ácido cloroso	ácido dioxoclorico(III)	dioxoclorato(III) de hidrógeno
HClO ₃	ácido clórico	ácido trioxoclorico(V)	trioxoclorato(V) de hidrógeno
HBrO ₃	ácido bromico	ácido trioxobromico(V)	trioxobromato(V) de hidrógeno
HClO ₄	ácido perclórico	ácido tetraoxoclorico(VII)	tetraoxoclorato(VII) de hidrógeno

Sufijos (-oso, -ico) y prefijos (hipo-, per-, meta- y orto-)

- Cuando un elemento presenta **dos estados de oxidación**, se utiliza la terminación **-oso** para señalar aquel compuesto en el que el elemento principal actúa con el número de oxidación menor, y se añade la terminación **-ico** cuando es la superior.
- Cuando un elemento puede actuar con **más de dos estados de oxidación** se utilizan los prefijos **hipo-** (del griego hypo que significa inferior) para la más inferior y **per-** (del griego hyper que significa superior) para la más superior.
- Los prefijos **meta-** y **orto-** no indican diferencias en los estados de oxidación sino la cantidad de agua que contienen. El prefijo meta- se utiliza para indicar que el ácido es el que tiene menor contenido en agua y el prefijo orto- para indicar el que tiene mayor contenido en agua. Los ácidos HIO₄ y H₅IO₆ se diferencian en el contenido de agua, el primero se llama metaperyódico y el segundo ortoperyódico.
- El prefijo **di-** se utiliza cuando el número de átomos del elemento principal es el doble.

Fórmulas	Nombre tradicional	Nombre funcional	Nombre sistemático
H ₂ SO ₃	ácido sulfuroso	ácido trioxosulfúrico(IV)	trioxosulfato(IV) de hidrógeno
H ₂ SO ₄	ácido sulfúrico	ácido tetraoxosulfúrico(VI)	tetraoxosulfato(VI) de hidrógeno
H ₂ SeO ₃	ácido selenioso	ácido trioxoselénico(IV)	trioxoseleniato(IV) de hidrógeno
H ₂ SeO ₄	ácido selénico	ácido tetraoxoselénico(VI)	tetraoxoseleniato(VI) de hidrógeno
H ₂ Se ₂ O ₇	ácido diselénico	ácido heptaoxodiselénico(VI)	heptaoxodiseleniato(VI) de hidrógeno
H ₂ TeO ₃	ácido teluroso	ácido trioxotelúrico(IV)	trioxotelurato(IV) de hidrógeno
HNO ₂	ácido nitroso	ácido dioxonítrico(III)	dioxonitrato(III) de hidrógeno
HNO ₃	ácido nítrico	ácido trioxonítrico(V)	trioxonitrato(V) de hidrógeno
H ₃ PO ₄	ácido fosfórico	ácido tetraoxofosfórico(V)	tetraoxofosfato(V) de hidrógeno
H ₃ AsO ₄	ácido ortoarsénico	ácido tetraoxoarsénico(V)	tetraoxoarseniato(V) de hidrógeno
H ₃ AsO ₃	ácido ortoarsenioso	ácido trioxoarsénico(III)	trioxoarseniato(III) de hidrógeno
H ₂ CO ₃	ácido carbónico	ácido trioxocarbónico(IV)	trioxocarbonato(IV) de hidrógeno
H ₄ SiO ₄	ácido ortosilícico	ácido tetraoxosilícico(IV)	tetraoxosilicato(IV) de hidrógeno
H ₃ BO ₃	ácido ortobórico	ácido trioxobórico(III)	trioxoborato(III) de hidrógeno
H ₂ MnO ₄	ácido mangánico	ácido tetraoxomangánico(VI)	tetraoxomanganato(VI) de hidrógeno
HMnO ₄	ácido permangánico	ácido tetraoxomangánico(VII)	tetraoxomanganato(VII) de hidrógeno
H ₂ CrO ₄	ácido crómico	ácido tetraoxocrómico(VI)	tetraoxocromato(VI) de hidrógeno
H ₂ Cr ₂ O ₇	ácido dicrómico	ácido heptaoxodicrómico(VI)	heptaoxodicromato(VI) de hidrógeno
H ₂ MoO ₄	ácido molibdico	ácido tetraoxomolibdico(VI)	tetraoxomolibdato(VI) de hidrógeno
H ₂ WO ₄	ácido wolfrámico	ácido tetraoxowolfrámico(VI)	tetraoxowolframato(VI) de hidrógeno

Ácidos con enlaces carbono-nitrógeno:

H-C≡N ácido cianhídrico; **H-O-C≡N** ácido ciánico; **H-N=C=O** ácido isociánico

Reglas para ayudar a formular: Una vez conocidos los estados de oxidación más usuales

- Prestar atención al sufijo (-oso, -ico) y al posible prefijo (hipo-, per-) del compuesto que nos da el estado de oxidación del elemento. Por ejemplo, el ácido perclórico es un ácido en el que el Cl tiene el estado de oxidación superior (VII ó +7).

- b) Tener en cuenta que los prefijos meta- y orto- indican distinto grado de hidratación y que los prefijos di- o piro-, tri-, tetra-, etc., nos indican el grado de polimerización.

Iones: cationes y aniones.-

Cationes: Son las especies químicas cargadas positivamente. Cuando un átomo pierde electrones de la capa de valencia adquiere una carga neta positiva. **Aniones:** Son las especies químicas cargadas negativamente. Los más simples son los monoatómicos que proceden de la ganancia de uno o más electrones.

Cationes	Nombre	Aniones	Nombre
H ⁺	ion hidrógeno	H ⁻	Ion hidruro
Li ⁺	ion litio	F ⁻	Ion fluoruro
Cu ⁺	ion cobre(I)	Br ⁻	Ion bromuro
Cu ²⁺	ion cobre(II)	I ⁻	Ion yoduro
Fe ²⁺	ion hierro(II)	S ²⁻	Ion sulfuro
Fe ³⁺	ion hierro(III)	Se ²⁻	ion seleniuro
NO ⁺	catión monooxonitrógeno(III) ó catión nitrosilo	Te ²⁻	ion telururo
(NO ₂) ⁺	catión dioxonitrógeno(V) ó catión nitroilo	N ³⁻	ion nitruro
VO ⁺	catión monooxovanadio(III)	P ³⁻	ion fosfuro
VO ²⁺	catión monooxovanadio(IV)	C ⁴⁻	ion carburo
VO ³⁺	catión monooxovanadio(V)	Si ⁴⁻	ion siliciuro
(UO ₂) ⁺	ion dioxouranio(V)	B ³⁻	ion boruro
(UO ₂) ²⁺	ion dioxouranio(VI)	(O ₂) ²⁻	ion peróxido
H ₃ O ⁺	ion oxonio	(O ₂) ⁻	ion hiperóxido
(PH ₄) ⁺	ion fosfonio	(O ₃) ⁻	ion ozónido
(NH ₄) ⁺	ion amonio (nitronio)	(N ₃) ⁻	ion aziduro
H ₃ S ⁺	ion sulfonio		

Aniones	Nombre tradicional	Nombre sistemático
ClO ⁻	ion hipoclorito	ion monooxoclorato(I)
(ClO ₂) ⁻	ion clorito	ion dioxoclorato(III)
(ClO ₃) ⁻	ion clorato	ion trioxoclorato(V)
(ClO ₄) ⁻	ion perclorato	ion tetraoxoclorato(VII)
(SO ₃) ²⁻	ion sulfito	ion trioxosulfato(IV)
(SO ₄) ²⁻	ion sulfato	ion tetraoxosulfato(VI)
(S ₂ O ₇) ²⁻	ion disulfato	ion heptaoxodisulfato(VI)
(CrO ₄) ²⁻	ion cromato	ion tetraoxocromato(VI)
(Cr ₂ O ₇) ²⁻	ion dicromato	ion heptaoxodicromato(VI)
(MnO ₄) ²⁻	ion manganato	ion tetraoxomanganato(VI)
(MnO ₄) ⁻	ion permanganato	ion tetraoxomanganato(VII)
(BO ₃) ³⁻	ion ortoborato	ion trioxoborato(III)
(SiO ₄) ⁴⁻	ion ortosilicato	ion tetraoxosilicato(IV)
(PO ₄) ³⁻	ion ortofosfato	ion tetraoxofosfato(V)
(IO ₆) ⁵⁻	ion ortoperyodato	ion hexaoxoyodato(VII)
(NO ₂) ⁻	ion nitrito	ion dioxonitrato(III)
(NO ₃) ⁻	ion nitrato	ion trioxonitrato(V)
(HSO ₄) ⁻	ion hidrógenosulfato	ion hidrógenotetraoxosulfato(VI)
(HPO ₄) ²⁻	ion hidrógenofosfato	ion hidrógenotetraoxofosfato(V)
(H ₂ PO ₄) ⁻	ion dihidrógenofosfato	ion dihidrógenotetraoxofosfato(V)
HO ⁻	ion hidróxido	
(PS ₄) ³⁻	ion tetratiofosfato(V)	

Peróxidos, hiperóxidos y ozónidos.-

Son compuestos que contienen los iones peróxido (O_2^{2-}), hiperóxido (O_2^-) o bien el ion ozónido (O_3^-). Ejemplos

Fórmula	Nombre tradicional	Nombre sistemático
H_2O_2	peróxido de hidrógeno	dióxido de dihidrógeno
K_2O_2	peróxido de potasio	dióxido de dipotasio
CuO_2	peróxido de cobre(II)	dióxido de cobre(II)
CaO_2	peróxido de calcio	dióxido de calcio
BaO_2	peróxido de bario	dióxido de bario
ZnO_2	peróxido de cinc	dióxido de cinc
NaO_2	hiperóxido de sodio	dióxido de sodio
CaO_4	hiperóxido de calcio	tetraóxido de calcio
MgO_4	hiperóxido de magnesio	tetraóxido de magnesio
KO_2	hiperóxido de potasio	dióxido de potasio
NaO_2	hiperóxido de sodio	dióxido de sodio
KO_3	ozónido de potasio	trióxido de potasio
CsO_3	ozónido de cesio	trióxido de cesio

Hidróxidos.- Son compuestos formados por combinación del anión hidróxido (HO^-) y un catión metálico o un catión poliatómico que se comporta como tal.

Fórmula	Nombre sistemático	Nombre según Stock
$NaOH$	hidróxido de sodio	hidróxido de sodio
$Mg(OH)_2$	dihidróxido de magnesio	hidróxido de magnesio
$Fe(OH)_3$	trihidróxido de hierro	hidróxido de hierro(III)
$Al(OH)_3$	trihidróxido de aluminio	hidróxido de aluminio
$CuOH$	monohidróxido de cobre	hidróxido de cobre(I)

Sales de ácidos inorgánicos.- Se denominan sales a los compuestos formados por la unión de un catión con un anión diferente de los aniones hidruro, óxido y hidróxido.

Fórmula	Nombre tradicional	Nombre sistemático
$NaClO$	hipoclorito de sodio	monooxoclorato(I) de sodio
$NaClO_2$	clorito de sodio	dioxoclorato(III) de sodio
$NaClO_3$	clorato de sodio	trioxoclorato(V) de sodio
$NaClO_4$	perclorato de sodio	tetraoxoclorato(VII) de sodio
$NaBrO$	hipobromito de sodio	monooxobromato(I) de sodio
$AlBO_3$	ortoborato de aluminio	trioxoborato(III) de aluminio
K_2SO_3	sulfito de potasio	trioxosulfato(IV) de potasio
$KMnO_4$	permanganato de potasio	tetraoxomanganato(VII) de potasio
$CuClO_2$	clorito de cobre(I)	dioxoclorato(III) de cobre(I)
$AgNO_3$	nitrato de plata	trioxonitrato(V) de plata

Cuando es necesario mencionar la multiplicidad de ciertos aniones poliatómicos se utilizan los prefijos multiplicativos bis, tris, tetrakis o tetraquis, pentaquis, etc. Por ejemplo:

$Fe_2(SO_4)_3$	sulfato de hierro(III)
$Fe_2(SO_4)_3$	tetraoxosulfato(VI) de dihierro(III)
$Fe_2(SO_4)_3$	tetraoxosulfato(VI) de hierro(III)
$Fe_2(SO_4)_3$	tris[tetraoxosulfato(VI)] de dihierro
$Fe_2(SO_4)_3$	tris[tetraoxosulfato(VI)] de dihierro(III)

Sales ácidas: Se denominan sales ácidas a las que contienen en su molécula átomos de hidrógeno capaces de ser sustituidos por cationes.

Fórmula	Nombre	Nombre sistemático
$NaHSO_4$	hidrógenosulfato de sodio	hidrógenotetraoxosulfato(VI) de sodio

Na_2HPO_4	hidrógenofosfato de sodio	hidrógenotetraoxofosfato(V) de sodio
NaH_2PO_4	dihidrógenofosfato de sodio	dihidrógenotetraoxofosfato(V) de sodio
NaHCO_3	hidrógenocarbonato de sodio	hidrógenocarbonato(IV) de sodio
$\text{Fe}(\text{HSO}_4)_2$	hidrógenosulfato de hierro(II)	hidrógenotetraoxosulfato(VI) de hierro(II)
KHS	hidrógenosulfuro de potasio	

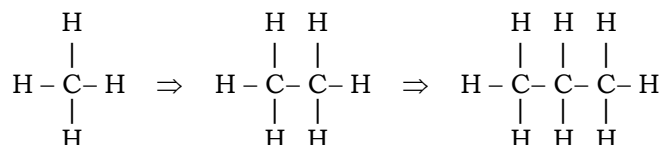
Hidrocarburos.- Los hidrocarburos son compuestos que contienen carbono y hidrógeno.

Alcanos o hidrocarburos saturados:

- Se caracterizan porque su molécula está constituida por enlaces sencillos, por un par de electrones C-C ó C:C.
- La fórmula general de estos compuestos es $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.
- Se clasifican, dependiendo de su estructura, en tres tipos: **alcanos de cadena lineal**, **alcanos ramificados**, en los que el átomo de carbono tiene una o varias ramificaciones, y los alcanos cíclicos o **cicloalcanos**.

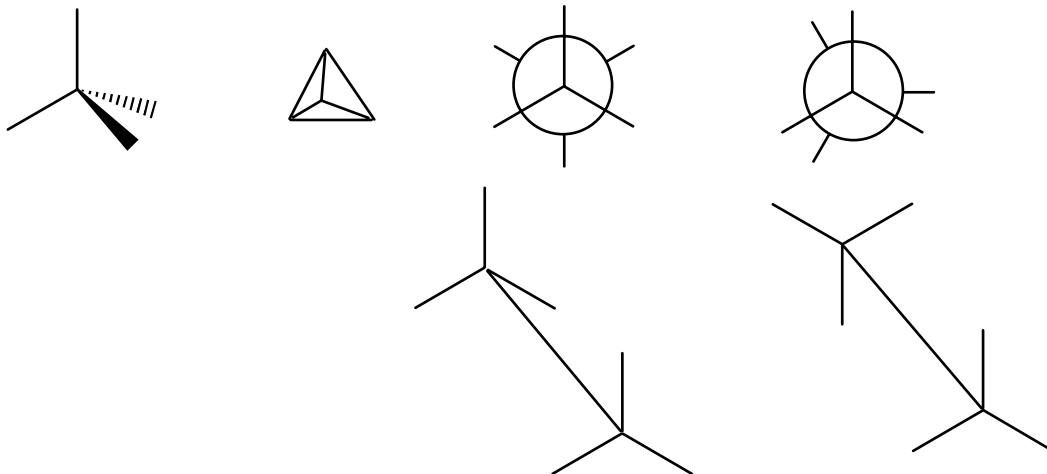
Alcanos de cadena lineal:

En los alcanos de cadena lineal, cada C está unido a otros dos átomos de C y a dos átomos de H. Excepto los dos C terminales que están unidos a un sólo átomo de C y a tres átomos de H.

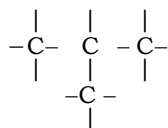


Se nombran, dependiendo del número de átomos de carbono que tenga la molécula. El nombre consta de un prefijo, que nos indica el número de átomos de carbono, y de un sufijo, que es **-ano**. Ejemplos:

Metano	CH_4
Etano	CH_3-CH_3
Propano	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Butano	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Pentano	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Hexano	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Heptano	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Octano	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Nonano	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Decano	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Icosano	$\text{CH}_3-[\text{CH}_2]_{18}-\text{CH}_3$



Alcanos ramificados:

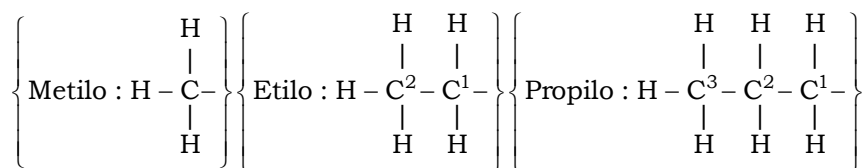


Los alcanos ramificados proceden de los de cadena lineal quitando un hidrógeno de un grupo metileno $-CH_2-$ y poniendo un **grupo alquilo**.

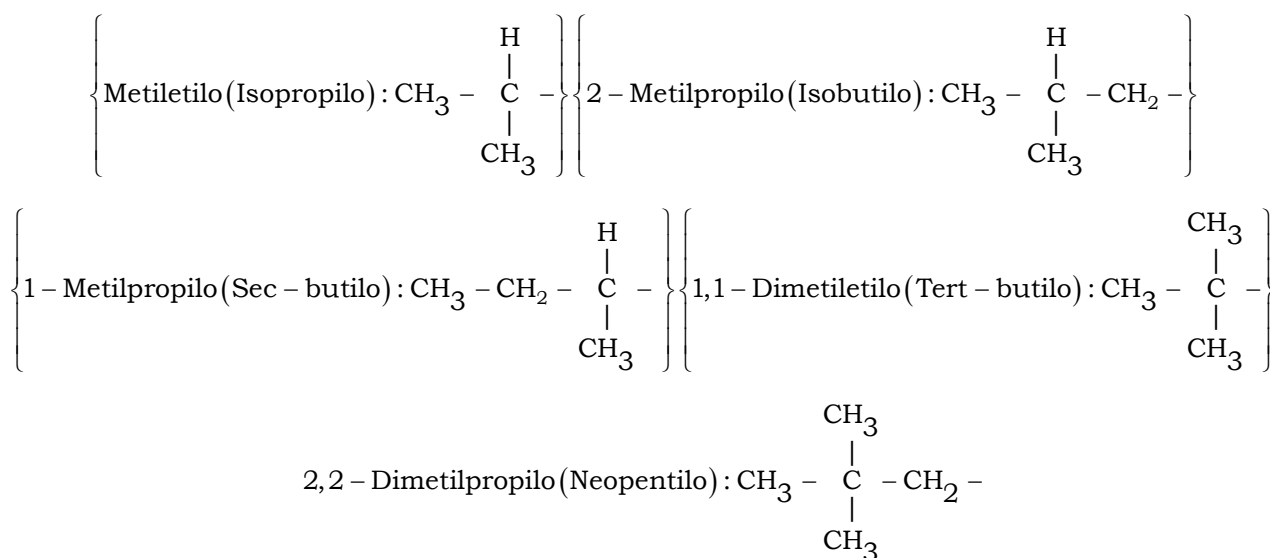
Tienen de fórmula general C_nH_{2n+2} . El más sencillo es $CH_3-CH[CH_3]-CH_3$ llamado 2-metilpropano, que tiene la misma fórmula molecular que el butano y se dice que son **isómeros geométricos** o constitucionales.

Si el número de átomos de carbono es de diez $C_{10}H_{22}$ existen 75 isómeros, si es de quince $C_{15}H_{32}$ existen 4.347 isómeros, y si es de veinte $C_{20}H_{42}$ existen 366.319 isómeros.

Ejemplos de grupos alquilo: **Metilo** (CH_3-); **Etilo** (CH_3-CH_2-); **Propilo** ($CH_3-CH_2-CH_2-$).



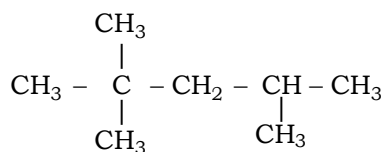
Ejemplos de grupos **alquilo ramificados**:



En los alcanos ramificados, los átomos de carbono no constituyen una única cadena lineal sino que puede tener una o varias ramificaciones. Para nombrarlos hemos de tener en cuenta las **reglas de la IUPAC**:

- 1ª) En la molécula encuentra la **cadena más larga** y **nómbrala**. Si una molécula tiene dos o más cadenas de longitud igual la cadena tronco es la que tiene más sustituyentes.
- 2ª) **Nombra todos los grupos** unidos a la cadena más larga o principal como **sustituyentes alquilos**.
- 3ª) **Numera** los carbonos de la cadena más larga o principal comenzando por el extremo que está más próximo a un sustituyente. Si hay dos sustituyentes a igual distancia desde los dos extremos de la cadena utiliza el orden alfabético del sustituyente.
- 4ª) **Escribe el nombre** del alcano poniendo en primer lugar todos los sustituyentes en orden alfabético (cada uno precedido por el número de carbono al que está unido y un guión) y le añadimos el nombre de la cadena principal. Si la cadena principal contiene más de un sustituyente determinado, su nombre irá precedido por el prefijo di, tri, tetra, penta, .. Las posiciones de unión a la cadena principal se pondrán todas antes del nombre del sustituyente e irán separadas por comas. Los prefijos no se consideran en la ordenación alfabética, excepto cuando son parte del nombre de un sustituyente complejo.

Nombres	Fórmulas
Metilpropano	
2-Metilpentano	
2,4-Dimetilpentano	
5-Etil-2-metilheptano	
5-(1,2-dimetilpropil)-4-etil-3-metilnonano	
3-Etil-6-metiloctano.	
3-Etil-2-metilpentano	
4-Etil-2,2,7-trimetiloctano	
5-(1,1-dimetiletil)-3-etiloctano.	



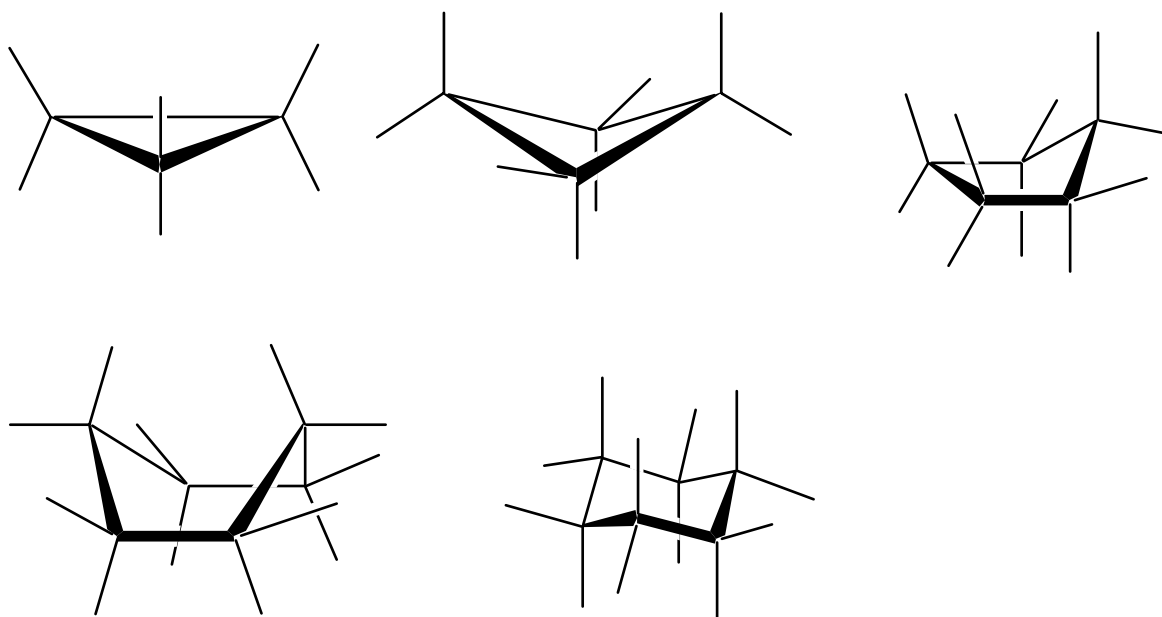
Alcanos cíclicos:

Son hidrocarburos que contienen átomos de C unidos por enlaces sencillos formando anillos. Tienen de fórmula general C_nH_{2n} . Se nombran añadiendo el prefijo **ciclo-** al nombre del alcano equivalente de cadena abierta.

Los radicales derivados de los cicloalcanos por pérdida de un átomo de H son radicales **cicloalquílicos** (ciclometilo).

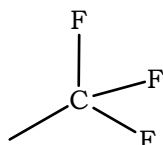
En general, la unidad más pequeña se considera como un sustituyente; por ejemplo propilciclopentano (no ciclopentilpropano) y ciclohexiloctano (no octilciclohexano).

- ciclopropano
- ciclobutano
- ciclopentano
- ciclohexano

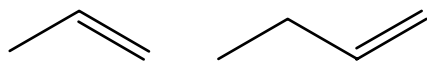


Haloalcanos:

Los alcanos que tienen halógenos (F;Cl;Br;I) se tratan como sustituyentes del alcano. Ejemplos: Fluorociclohexano, 2-Bromo-2-metilpropano, yodometano.



Alquenos o hidrocarburos insaturados con doble enlace: $-\text{C}=\text{C}-$



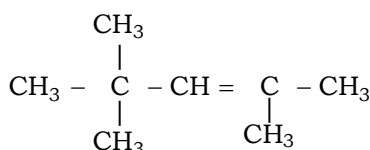
El grupo funcional característico es el enlace doble entre dos átomos de carbono $\text{C}=\text{C}$. Su fórmula general para un doble enlace es C_nH_{2n} .

Se nombran con un prefijo, que nos indica el número de átomos de carbono de la cadena principal, que ha de tener el doble enlace entre los carbonos, y el sufijo **-eno**. Los sustituyentes se nombran como prefijos. **Reglas de la IUPAC:**

- 1ª) Nombrar la cadena principal, encuentra la cadena más larga que incluya el grupo funcional (carbonos unidos por enlace doble).
- 2ª) Indica la localización del doble enlace en la cadena principal por un número, empezando por el extremo más próximo al doble enlace (los cicloalquenos no necesitan el prefijo numérico, pero los carbonos con el doble enlace son numerados como 1 y 2). Los alquenos que tienen la misma fórmula molecular pero difieren en la localización del doble enlace (como 1-buteno y 2-buteno) se llaman isómeros de doble enlace.
- 3ª) Añade, como prefijos, los sustituyentes y sus posiciones. Si la cadena principal del alqueno es simétrica, comienza por el extremo que de al primer sustituyente a lo largo de la cadena el número más bajo posible.
- 4ª) Identifica los isómeros. En un eteno 1,2-disustituido, los dos sustituyentes pueden estar en el mismo lado de la molécula (cis) o en lados opuestos (trans). Dos alquenos de la misma fórmula molecular que difieren sólo en su estereoquímica (orientación espacial) se llaman isómeros cis-trans y son ejemplos de diastereoisómeros: estereoisómeros que no son, entre ellos, imágenes en el espejo. (Los estereoisómeros cuya imagen y la del espejo no son superponibles se llaman enantiómeros). Ejemplos: cis-2-buteno; trans-2-buteno.
- 5ª) Usa el método más general, el sistema E,Z, para denominar los diastereoisómeros más complejos. Las denominaciones cis y trans no se pueden aplicar cuando hay **tres o más sustituyentes** diferentes unidos al doble enlace $\text{C}=\text{C}$. Un sistema alternativo para nombrar estos alquenos se ha adoptado por la IUPAC: el **sistema E,Z**. Cuando los dos grupos de mayor prioridad (la prioridad viene dada por el número atómico, el de menor prioridad es el H) están en el lado opuesto, la molécula es de configuración E (E procede de entgegen, opuesto en alemán). Cuando los dos sustituyentes de mayor prioridad están en el mismo lado, la molécula es un isómero Z (Z procede de zusammen, juntos). Ejemplos: (Z)-1-bromo-1,2-difluoroeteno.
- 6ª) Los sustituyentes con un doble enlace se llaman alquenilos: etenil o vinil; 2-propenil o alil; cis-1-propenil. La numeración de un sustituyente en la cadena comienza en el punto de unión a la cadena principal.

Ejemplos:

etileno	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$
propeno	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$
1-buteno	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
2-buteno	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
4-metil-1-penteno	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$
1,4-pentadieno	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$



Alquenilos o radicales con doble enlace: Ejemplos: etenilo o vinilo ($\text{CH}_2=\text{CH}-$); 1-propenilo ($\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$); 2-propenilo o alilo ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$):

Etenilo(Vinilo): $\text{CH}_2 = \text{CH} -$ 2-Propenilo(Alilo): $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 -$ **Alquenos cíclicos:** Cuando el doble enlace está integrado en un anillo, se añade el prefijo ciclo- al nombre del alqueno, tal como se hacía en los alcanos cíclicos. Ejemplos:

Ciclopropeno

1,3-Ciclobutadieno

1,3-Ciclopentadieno

1,4-Ciclohexadieno

1,3-Ciclohexadieno

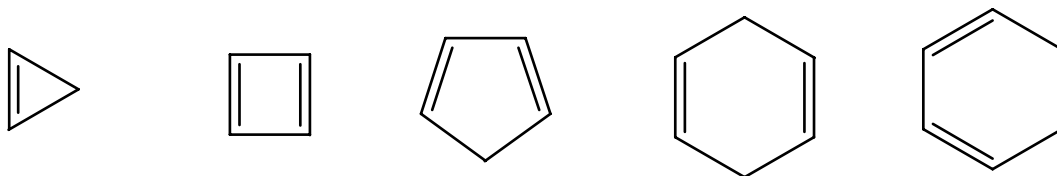
Ciclohexeno

3-metilciclohexeno

3,3-dimetilciclopenteno

4-etil-4,5-dimetilciclohexeno

1-etil-2,4-dimetilciclohexeno

**Alquinos o hidrocarburos insaturados con triple enlace:** Son hidrocarburos en los que existe al menos un enlace triple entre dos átomos de carbono: $-\text{C} \equiv \text{C}-$. El triple enlace es el grupo funcional y la fórmula general es $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Se nombran aplicando las mismas reglas de la IUPAC para los alquenos pero sustituyendo la terminación -eno por **-ino**. Ejemplos:

etino o acetileno	$\text{HC} \equiv \text{CH}$
propino	$\text{HC} \equiv \text{C}-\text{CH}_3$
1-butino	$\text{HC} \equiv \text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
2-butino	$\text{H}_3\text{C}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}_3$
4-bromo-2-hexino	$\text{H}_3\text{C}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{CHBr}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
3,3-dimetil-1-butino	$\text{CH} \equiv \text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$

Alquinos o radicales con triple enlace:

Ejemplos: trans-1,2-dietinilciclohexano; 2-propinilciclopropano.

Etinilo: $\text{CH} \equiv \text{C} -$ 1-Propinilo: $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} -$ **Hidrocarburos con dobles y triples enlaces:**

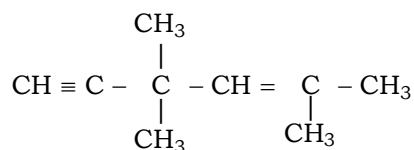
La cadena principal se numera partiendo desde el extremo más próximo a cualquiera de los grupos funcionales (doble o triple enlace). Cuando un doble enlace y un triple enlace son equidistantes el doble enlace tendrá el número más bajo. Así, el 1-buten-3-ino (no 3-buten-1-ino). Ejemplos:

3-hexen-1-ino

1-penten-4-ino

3-octeno-1,7-diino

5,7-decadien-2-ino



Hidrocarburos Aromáticos: Se llaman así a una serie de hidrocarburos que tienen una reactividad química muy baja. El nombre genérico de los hidrocarburos aromáticos mono y policíclicos es areno y sus radicales se llaman radicales arilo. El más representativo es el Benceno

Benceno; Naftaleno; Antraceno; Fenantreno

Metilbenceno (Tolueno); Etilbenceno

1,2-dimetilbenceno (o-dimetilbenceno)

1,3-dimetilbenceno (m-dimetilbenceno)

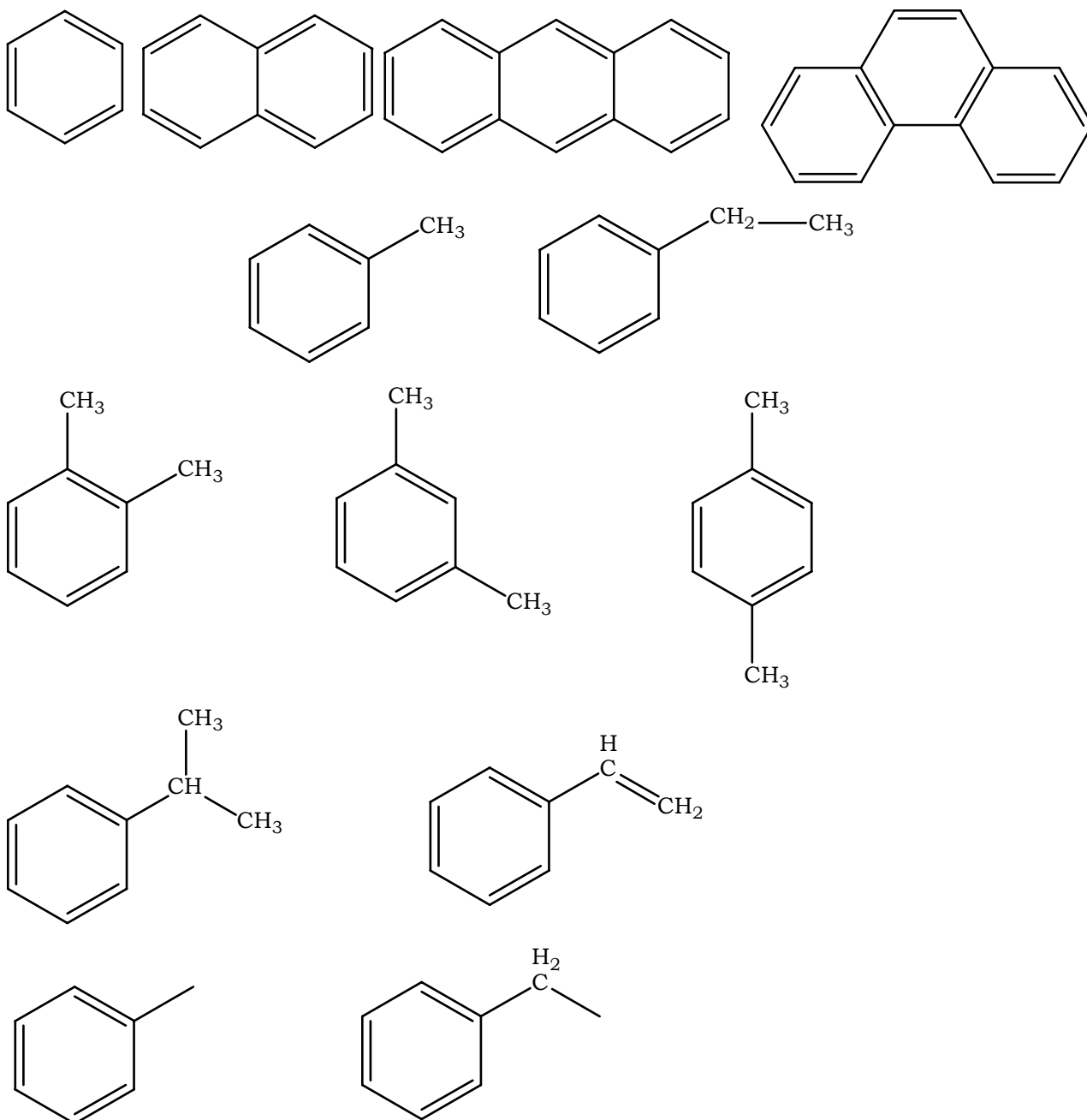
1,4-dimetilbenceno (p-dimetilbenceno)

Cumeno (Isopropilbenceno)

Estireno (Vinilbenceno)

Radical fenilo C_6H_5-

Radical bencilo $C_6H_5-CH_2-$



El término genérico para los bencenos sustituidos es **areno**. Un areno como sustituyente se denomina **grupo arilo (Ar)**.

El sustituyente arilo principal es el **fenilo** (C_6H_5-).

El grupo $C_6H_5-CH_2-$, está relacionado con el sustituyente $CH_2=CH-CH_2-$ (2-propenilo o ali-lo) y se llama **fenilmetilo** o **bencilo**.

Alcoholes, fenoles y éteres.-

Son compuestos que tienen los elementos C, H y O en los que el O está unidos por enlaces sencillos a la cadena carbonada.

Alcohol R - O - H

Fenol Ar - O - H

Éter R - O - R' ; R - O - Ar ; Ar - O - Ar'

Alcoholes: Hay dos nomenclaturas la sustitutiva y la función-radical. Es decir, se pueden nombrar como alcoholes (IUPAC) o como alcoholes alquílicos.

Según la IUPAC: Se toma la cadena más larga que contenga el grupo OH. Se numera la cadena comenzando por el extremo más próximo al grupo OH. Se nombran sustituyendo la terminación en -o del hidrocarburo por -ol. Los sustituyentes en la cadena principal se añaden como prefijos.

Ejemplos	N. sustitutiva	N. función radical
CH_3OH	metanol	alcohol metílico
CH_3-CH_2OH	etanol	alcohol etílico
$CH_3-CH_2-CH_2OH$	1-propanol	alcohol propílico
$CH_3-CHOH-CH_3$	2-propanol	alcohol isopropílico
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$	1-butanol	alcohol butílico
$CH_3-CHOH-CH_2-CH_3$	2-butanol	alcohol sec-butílico
$CH_3-COH[CH_3]-CH_3$	2-metil-2-propanol	alcohol terc-butílico

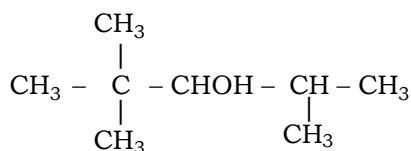
Hay casos en que, por la complicación del compuesto, el primer sistema de nomenclatura resulta más idóneo, por lo que es el único empleado.

$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2OH$	3-hexen-1-ol
$HC\equiv C-CH=CH-CH_2-CH_2OH$	3-hexen-5-in-1-ol
$CH_3-CHOH-CH_2OH$	1,2-propanodiol
$CH_3-CHOH-C\equiv C-(CH_2)_3-CH_3$	3-Octin-2-ol

Nombres: ciclohexanol, 1-etilciclopentanol

La IUPAC ha aceptado como válidos nombres triviales

alcohol alílico	$CH_2=CH-CH_2OH$
alcohol bencílico	$C_6H_5-CH_2OH$
etilenglicol	CH_2OH-CH_2OH
glicerol	$CH_2OH-CHOH-CH_2OH$



Fenoles: Los fenoles son arenos sustituidos por grupos hidroxilo.

La IUPAC los nombra como **bencenoles**. Ejemplos:

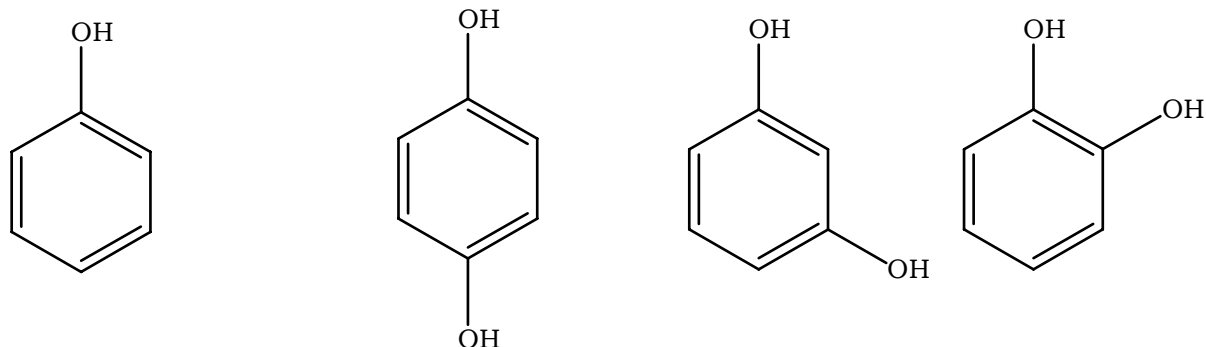
Fenol (bencenol o hidroxibenceno) C_6H_5OH

p-Cresol (4-metilfenol)

Pirocatecol (1,2-bencenodiol ó 1,2-dihidroxibenceno)

Resorcinol (1,3-bencenodiol ó 1,3-dihidroxibenceno)

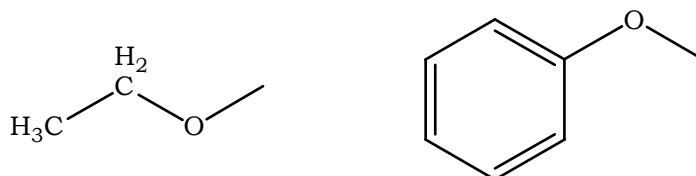
Hidroquinona (1,4-bencenodiol ó 1,4-dihidroxibenceno)

**Alcoxi y fenoxi o radicales de alcoholes y fenoles:**

Los radicales **alcoxi** (RO-) y **fenoxi** (ArO-) se nombran añadiendo la terminación -oxi al nombre del radical R ó Ar.

Ejemplos de radicales:

CH ₃ O-	metoxi (en lugar de metiloxi)
CH ₃ -CH ₂ O-	etoxi
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ O-	propoxi
C ₆ H ₅ O-	fenoxi

**Sales de alcoholes y de fenoles:**

Las sales de los alcoholes o fenoles se forman por el anión alcóxido y el catión correspondiente. También se nombran añadiendo el sufijo -ato.

Ejemplos:

CH ₃ O-Na ⁺	metóxido de sodio o metanolato de sodio
C ₆ H ₅ O-Na ⁺	fenóxido de sodio o fenolato de sodio
CH ₃ OH ₂ ⁺	metiloxonio

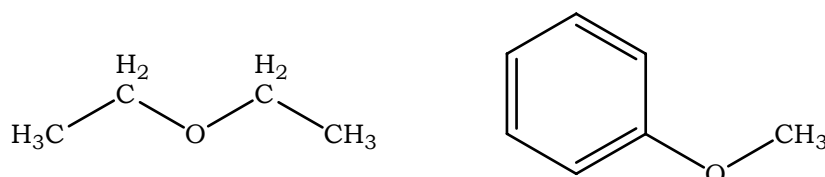
Éteres o alcoxialcanos:

En el sistema IUPAC **los éteres son alcoxialcanos**, es decir, considera que son alcanos que tienen un alcoxi sustituido.

El sustituyente menor se considera parte del grupo alcoxi y el mayor define la cadena principal.

Los alcoxialcanos se pueden considerar como derivados de los alcoholes en los que el próton del grupo hidroxilo se ha sustituido por un alquilo. Sus nombres comunes se basan en la anterior consideración: los nombres de los dos grupos alquilo van seguidos por la palabra éter.

Ejemplos	Nomenclatura sustitutiva	Nombre radicofuncional
CH ₃ -O-CH ₂ -CH ₃	metoxietano	etil metil éter
CH ₂ =CH-O-CH ₂ -CH ₃	etoxietileno	etil vinil éter
C ₆ H ₅ -O-CH ₃	metoxibenceno	fenil metil éter (anisol)

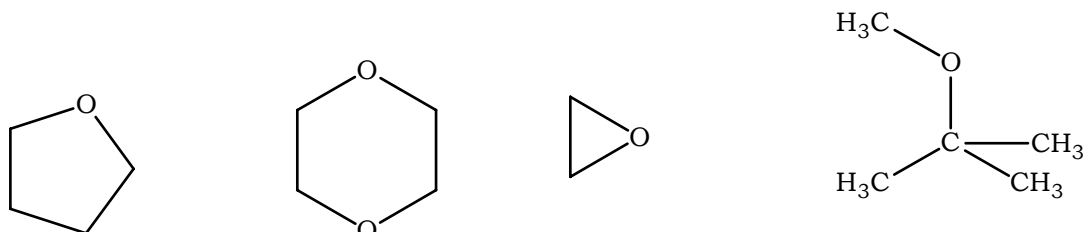


Los **éteres cíclicos** son miembros de una clase de cicloalcanos en los que uno o más átomos de C se han sustituido por heteroátomos, como el O.

El sistema más sencillo de nombrar los éteres cíclicos es **oxacicicloalcano**, en el que el prefijo **oxa** indica la sustitución de C por O en el anillo.

Por ejemplo oxaciclopentano C_4H_8O que es el tetrahidrofurano. Otro ejemplo es el 1,4-Dioxaciclohexano $C_4H_8O_2$ que es el 1,4-dioxano. Los éteres cíclicos de tres miembros son oxaciclopropanos,

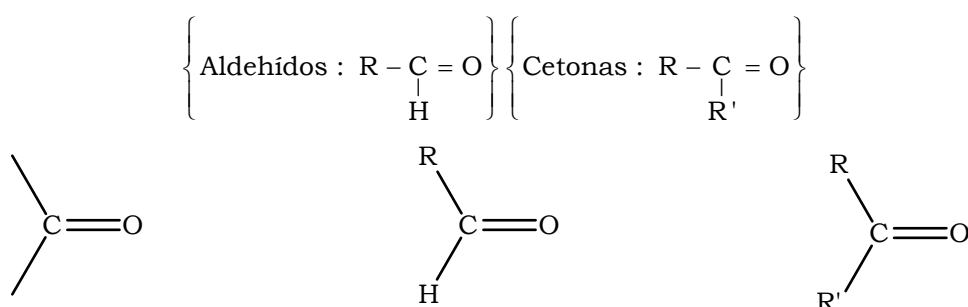
El éter 2-Metoxi-2-metilpropano, también conocido como metil tert-butil éter (MTBE) es el que sustituye al plomo para clasificar el índice de octano de la gasolina. Permite su oxigenación para que reducir la polución debida al monóxido de carbono de los motores.



Aldehídos y cetonas.-

Se caracterizan por tener un doble enlace carbono-oxígeno, llamado **grupo carbonilo**, en su estructura. Carbonilo : $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ | \end{array}$

La diferencia entre aldehídos y cetonas reside en que en los primeros ese grupo carbonilo se encuentra siempre en el extremo de la cadena carbonada y en las cetonas no. Aldehídos $R-CHO$ y cetonas $R-CO-R'$

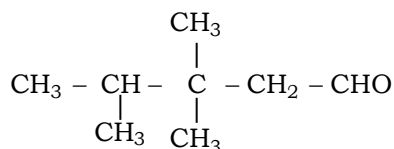


Aldehídos: La palabra aldehído proviene de alcohol deshidrogenado y son compuestos intermedios en la oxidación de los alcoholes a ácidos.

La IUPAC considera los aldehídos como derivados de los alcanos, sustituyendo la terminación -o por **-al**. Un alcano con el grupo carbonilo será un **alcanal**. El carbono del grupo carbonilo es siempre el número 1.

Los aldehídos que no se nombren como derivados de los alcanos se llaman **carbaldéhídos**. Los derivados de aldehídos aromáticos se llaman bencenocarbaldehído, aunque su nombre común es benzaldehído.

HCHO	metanal (formaldehído)
CH ₃ -CHO	etanal (acetaldehído)
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CHO	butanal (butiraldehído)
CH ₂ =CH-CHO	propenal (acrialdehído o acroleína)
CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₂ -CHO	4-pentenal
C ₆ H ₁₁ CHO	ciclohexanocarbaldehído

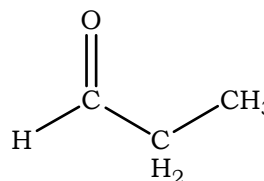
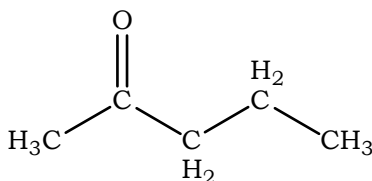
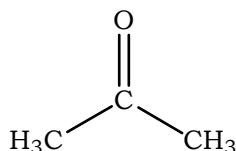


Cetonas o alcanonas: Las cetonas son llamadas **alcanonas**, se nombran sustituyendo la terminación -o del alcano por **-ona**.

El C del grupo carbonilo tendrá el número más bajo posible de la cadena. Las cetonas aromáticas son nombradas como alcanonas aril-sustituidas.

Las cetonas, a diferencia de los aldehídos, pueden ser parte de un anillo, llamadas cicloalcanonas.

$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$	propanona	dimetil cetona (acetona)
$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$	butanona	etil metil cetona
$\text{CH}_2=\text{CH-CO-CH}_3$	3-buten-2-ona	metil vinil cetona
	2,2-dimetilciclopentanona	
	1-feniletanona	
	7-hidroxi-7-metil-4-octen-2-ona	



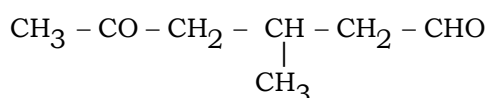
Radicales de aldehídos y cetonas:

Los radicales **R-CO-** se denominan como **Alcanoilo** o **Acilo**.

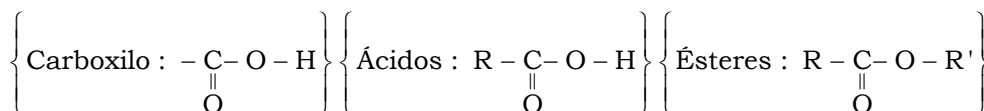
Por ejemplo, con un átomo de C será HCO- metanoilo ó formilo; con dos átomos de C será $\text{CH}_3\text{-CO-}$ etanoilo o acetilo.

El término **oxo** denota la localización de un **grupo carbonilo de una cetona** cuando está presente junto con una función aldehído:

$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CHO}$ (3-oxobutanal)



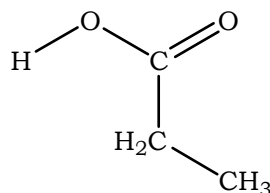
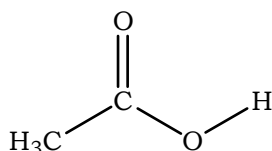
Ácidos carboxílicos y derivados.- El grupo carboxilo es el grupo de los ácidos carboxílicos R-COOH y sus derivados como los ésteres R-COOR'



La IUPAC obtiene los nombres de los ácidos carboxílicos sustituyendo la terminación **-o** del alcano por la terminación **-oico** precedida de la palabra **ácido**.

El **ácido alcanóico** se numera asignando el número 1 al C del grupo carboxilo.

Ejemplos	Nombre sistemático	Nombre trivial
HCOOH	ácido metanoico	ácido fórmico
$\text{CH}_3\text{-COOH}$	ácido etanoico	ácido acético
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$	ácido propanoico	ácido propiónico
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	ácido butanoico	ácido butírico
$\text{CH}_2=\text{CH-COOH}$	ácido propenoico	ácido acrílico
	ácido o-bencendicarboxílico	
	ácido trans-butenodioico	
	ácido 3-formilpentanodioico	
	ácido 2-carboxiheptanodioico	
	(ácido 1,1,5-pentanotricarboxílico)	

**Sales de los ácidos carboxílicos:**

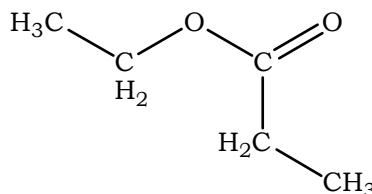
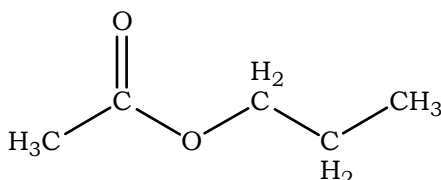
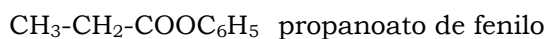
Las sales de los ácidos carboxílicos se forman reemplazando el hidrógeno del grupo carboxilo por un metal.

Los iones de los ácidos carboxílicos se nombran reemplazando la terminación **-ico** del ácido por la terminación **-ato** y quitando la palabra ácido inicial.



ácido acético ion acetato acetato de sodio

Ésteres o alcanos de alquilo: Los ésteres tienen de grupo funcional $\text{RCOO-R}'$. Se forman porque un radical reemplaza al hidrógeno del grupo carboxilo y son **alcanos de alquilo**. Se nombran como alcanos de alquilo.

**Radicales de los ésteres:**

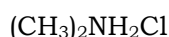
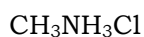
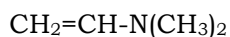
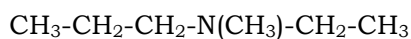
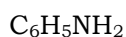
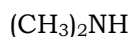
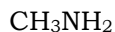
Pueden ser de dos tipos **Alcoxicarbonilo** ($-\text{COOR}$) o **Aciloxi** ($\text{RCOO}-$).

Por ejemplo: $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$ metoxicarbonilo; $\text{CH}_3\text{-CO}-\text{O}-$ acetiloxi ó etanoiloxi.

Compuestos nitrogenados.- Compuestos que contienen C, H y N, algunos también O.

Aminas y sales de amonio: Las aminas y sus correspondientes sales derivan del amoníaco NH_3 al sustituir un H (amina primaria), dos hidrógenos (secundaria), o los tres hidrógenos (terciaria), por grupos alquilo o aril.

Se nombran sustituyendo la **-o** del alcano por **-amina**. La posición del grupo funcional se indica por un prefijo designando el átomo de C al que está unido.

Ejemplos**Nombres**

Amoníaco

Metanamina

Metilamina

N-metilmetanamina

Dimetilamina

Bencenamina

Fenilamina o anilina

N-metilpropanamina

N-metilpropilamina

N-etil-N-metilpropanamina

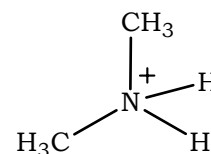
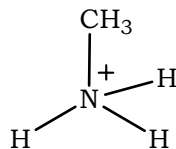
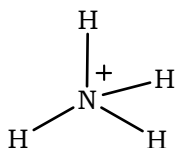
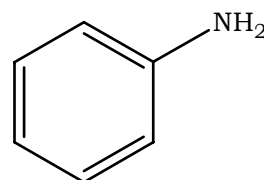
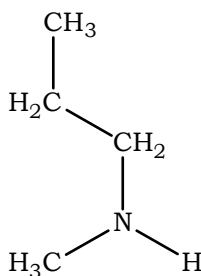
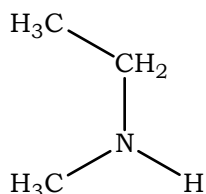
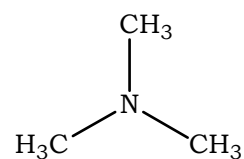
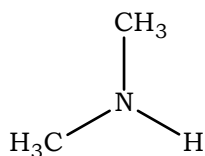
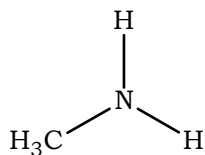
N-etil-N-metilpropilamina

N.N-dimetilvinilamina

Cloruro de amonio

Cloruro de metilamonio

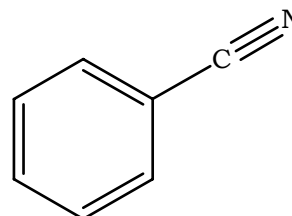
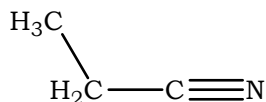
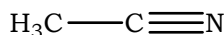
Cloruro de dimetilamonio

**Nitrilos o cianuros:**

Los nitrilos **R-C≡N** se consideran derivados de los ácidos carboxílicos porque el carbono está en el mismo estado de oxidación (+III) que el carbono carboxílico y porque los nitrilos se convierten en otros derivados de los ácidos.

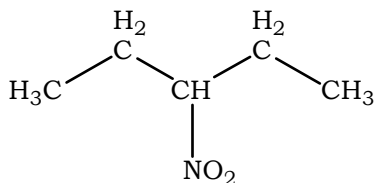
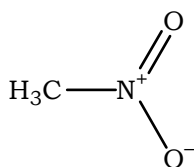
La nomenclatura de la IUPAC nombra a los nitrilos desde los alcanos y serán **alcanonitrilos**. En los nombres comunes se sustituye la terminación **-ico** del ácido carboxílico por **-nitrilo**. El **sustituyente CN** se llama **ciano**. Los cianocicloalcanos se llaman cicloalcanocarbonitrilos.

CH ₃ -C≡N	Etanonitrilo ó acetonitrilo	cianuro de metilo
CH ₃ -CH ₂ -C≡N	Propanonitrilo	cianuro de etilo
CH ₃ -CH(CH ₃)-CH ₂ -C≡N	3-metilbutanonitrilo	cianuro de isobutilo
C ₆ H ₅ -C≡N	benzonitrilo	cianuro de fenilo
N≡C-CH ₂ -CH ₂ -C≡N	Butanodinitrilo	
C ₆ H ₁₁ -C≡N	Ciclohexanocarbonitrilo	



Nitroderivados: Los compuestos que contienen el grupo -NO₂ se designan mediante el prefijo nitro-

CH ₃ -NO ₂	nitrometano
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -NO ₂	1-nitropropano
CH ₃ -CH ₂ (NO ₂)-CH ₃	2-nitropropano
C ₆ H ₅ -NO ₂	nitrobenceno

**Amidas:**

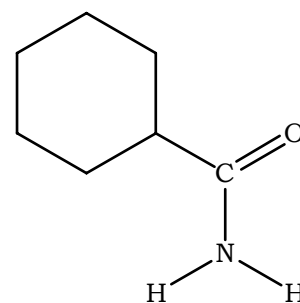
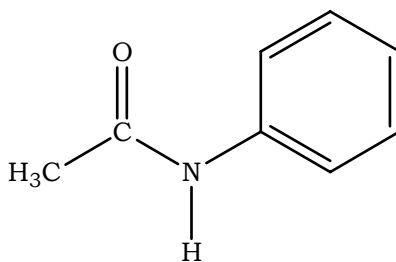
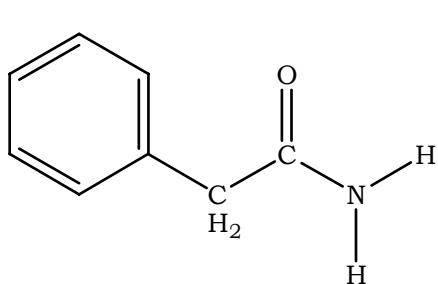
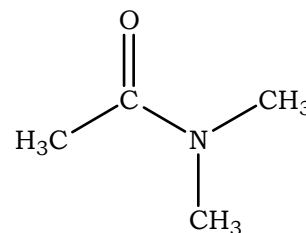
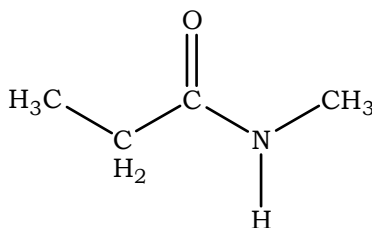
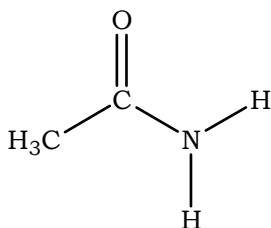
Cuando una amina reacciona con un ácido carboxílico el producto es una amida carboxílica: RCONR'_2 .

Las amidas se nombran como **alcanamidas**, la terminación -o del alcano se sustituye por -amida. En los nombres comunes, la terminación -ico del ácido se sustituye por el sufijo -amida.

En los sistemas cíclicos, la terminación del ácido -carboxílico se sustituye por -carboxamida. Los sustituyentes del nitrógeno se indican con el prefijo N- o N,N-.

Ejemplos:

HCONH_2	Metanamida o Formamida
$\text{CH}_3\text{-CO-NH}_2$	Acetamida o etanamida
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-NH}_2$	Butiramida o butanamida
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-NH}_2$	Benzamida
$\text{CH}_3\text{-CO-NH-CH}_3$	N-metilacetamida
$\text{CH}_3\text{-CO-N(CH}_3)_2$	N,N-dimetilacetamida
$\text{CH}_3\text{-CO-NH-C}_6\text{H}_5$	N-fenilacetamida o acetanilida
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-CONH}_2$	Ciclohexanocarboxamida

**Orden de prioridad de grupos funcionales:**

Ácido carboxílico > Anhídrido > Éster > Amida > Nitrilo > Aldehído > Cetona > Alcohol > Amina

- 1) Cloruro de hidrógeno
- 2) Yoduro de hidrógeno
- 3) Sulfuro de hidrógeno
- 4) Amoníaco
- 5) Silano
- 6) Hidruro de litio
- 7) Hidruro de sodio
- 8) Hidruro de magnesio
- 9) Hidruro de aluminio
- 10) Óxido de hierro(II)
- 11) Óxido de hierro(III)
- 12) Tetraóxido de trihierro
- 13) Óxido de cobre(II)
- 14) Óxido de cromo(II)
- 15) Óxido de cromo(VI)
- 16) Monóxido de nitrógeno
- 17) Tetraóxido de dinitrógeno
- 18) Dióxido de azufre
- 19) Óxido de cinc
- 20) Fluoruro de oxígeno
- 21) Fluoruro de calcio
- 22) Cloruro de hierro(III)
- 23) Bromuro de cobre(II)
- 24) Sulfuro de manganeso(IV)
- 25) Boruro de cromo(III)
- 26) Fluoruro de bromo(I)
- 27) Fluoruro de bromo(III)
- 28) Sulfuro de carbono
- 29) Fluoruro de yodo(VII)
- 30) Fluoruro de azufre(IV)
- 31) Ácido hipocloroso
- 32) Ácido hipobromoso
- 33) Ácido ortoarsenioso
- 34) Ácido ortofosfórico
- 35) Ácido sulfuroso
- 36) Ácido selenioso
- 37) Ácido cloroso
- 38) Ácido nitroso
- 39) Ácido carbónico
- 40) Ácido nítrico
- 41) Ácido sulfúrico
- 42) Ácido selénico
- 43) Ácido perclórico
- 44) Ácido permangánico
- 45) Ácido ortofosforoso
- 46) Ácido ortobórico
- 47) Ácido crómico
- 48) Ácido yódico
- 49) Ion cobre(II)
- 50) Ion litio
- 51) Ion hidrógeno
- 52) Cation nitrosilo
- 53) Ion amonio
- 54) Ion oxonio
- 55) Cation nitroilo
- 56) Ion hidruro
- 57) Ion cloruro
- 58) Ion fluoruro
- 59) Ion sulfuro
- 60) Ion bromuro
- 61) Ion yoduro
- 62) Ion cianuro
- 63) Ion hipoclorito
- 64) Ion clorito
- 65) Ion permanganato
- 66) Ion manganato
- 67) Ion cromato
- 68) Ion dicromato
- 69) Ion sulfito
- 70) Ion sulfato
- 71) Ion carbonato
- 72) Ion perclorato
- 73) Ion clorato
- 74) Ion hidróxido
- 75) Hidróxido de bario
- 76) Hidróxido de litio
- 77) Cloruro de sodio
- 78) Hipoclorito de sodio
- 79) Sulfato de potasio
- 80) Bromato de litio
- 81) Bromato de hierro(III)
- 82) Ortofosfato de calcio
- 83) Sulfito de aluminio
- 84) Hidrogenosulfato de potasio
- 85) Hidrogenocarbonato de sodio
- 86) Hidrogenoortofosfato de calcio
- 87) Hidrogenosulfato de cinc
- 88) Metano
- 89) Etano
- 90) 2-Metilbutano
- 91) 2-Metil-2-penteno
- 92) Metilciclobutano
- 93) 2,2,4-Trimetilpentano
- 94) Ciclohexeno
- 95) 4-Metil-2-pentino
- 96) 2-Etil-4-metil-1-hexeno
- 97) Benceno
- 98) Metilbenceno (tolueno)
- 99) 1,2-Dimetilbenceno
- 100) Difenilo
- 101) Etanol
- 102) 3-Metil-1-butanol
- 103) Fenol
- 104) Metoxietano
- 105) Propanal
- 106) Benzaldehído

107)	Butanona	160)	H ₂ SeO ₄
108)	Ácido etanoico	161)	H ₂ TeO ₃
109)	Ácido 2-metilbutanoico	162)	HNO ₂
110)	1-Propanolato de sodio	163)	HNO ₃
111)	Propanoato de sodio	164)	KClO
112)	Propanoato de metilo	165)	NaClO ₂
113)	3-Metilbutanoato de etilo	166)	KClO ₃
114)	Acetato de fenilo	167)	KClO ₄
115)	Benzoato de metilo	168)	KBrO
116)	Metilamina	169)	AlBO ₃
117)	Trimetilamina	170)	K ₂ SO ₃
118)	N-Metilpropilamina	171)	KMnO ₄
119)	2-Metilpropilamina	172)	CuClO ₂
120)	Fenilamina (anilina)	173)	AgNO ₃
121)	Difenilamina	174)	NaHSO ₄
122)	Ácido 2-aminopropanoico	175)	NaHCO ₃
123)	Ácido p-aminobenzoico	176)	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃
124)	Ácido 2-amino-3-metilbutanoico	177)	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
125)	Propanonitrilo	178)	H ₂ C=CH-CH ₃
126)	Benzonitrilo	179)	HC≡C-CH ₃
127)	3-Metilbutanonitrilo	180)	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₃
128)	Nitrometano	181)	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ OH
129)	2-Nitropropano	182)	CH ₃ -CH=CH-CH ₂ -CH ₂ OH
130)	Nitrobenceno	183)	CH ₃ -O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
131)	Acetamida	184)	CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₃
132)	Benzamida	185)	C ₆ H ₅ -O-CH ₃
133)	2-Metilpropanamida	186)	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CHO
134)	N-Metilacetamida	187)	CH ₂ =CH-CHO
135)	5-Metil-3-hepteno	188)	CH ₃ -CO-CH ₂ -CH ₃
136)	3-Propil-1-penten-4-ino	189)	CH ₃ -CO-CH ₂ -CH ₂ -CHO
137)	2-Propen-1-ol	190)	CH ₃ -COOH
138)	Ácido 4-cloro-3-metilbenzoico	191)	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -COOH
139)	Ácido 2-hidroxibutanoico	192)	CH ₃ -CH ₂ -COOC ₆ H ₅
140)	1,2-Dihidroxi-3,4-dimetilbenceno	193)	CH ₃ -CH ₂ -C≡N
141)	3-Buten-2-ona	194)	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -C≡N
142)	1,2,3-Propanotricarbaldehido	195)	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -NO ₂
143)	Ácido 4-oxopentanoico	196)	CH ₃ -CH ₂ -CO-NH ₂
144)	3-Oxopentanal	197)	C ₆ H ₅ -CO-NH ₂
145)	Ácido 3-carboxihexanodioico	198)	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₃
146)	N,N-Dimetilacetamida	199)	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃)-CH ₂ -CH ₃
147)	4-Bromo-3,5-octanodiona	200)	CH ₃ -CH(NH ₂)-COOH
148)	2-Ciclohexiletilamina		
149)	MgH ₂		
150)	FeCl ₂		
151)	FeCl ₃		
152)	CuBr		
153)	Cr ₂ O ₃		
154)	CrO ₃		
155)	MnO		
156)	MnO ₂		
157)	H ₂ SO ₃		
158)	H ₂ SO ₄		
159)	H ₂ SeO ₃		

Unidad “La materia y las reacciones químicas”

- **La materia y las reacciones químicas.** Propiedades físicas y químicas. La materia: clasificación. La composición de la materia.
- **Leyes ponderales.** Teoría atómica de Dalton. Ley de los volúmenes de combinación de Gay-Lussac
- Discordancia entre la ley de los volúmenes de combinación y la hipótesis de Dalton. **Hipótesis de Avogadro**
- Escala de pesos atómicos. La tabla periódica de los elementos químicos. **Conceptos** de mol, número de Avogadro, constante de Avogadro, unidad de masa atómica. **Conceptos** de masa atómica relativa de un isótopo, masa atómica, **peso atómico**, masa atómica molar y peso molecular
- Determinación de fórmula empírica de un compuesto.
- **Estequiometría de las reacciones químicas.** Ecuación fundamental de la estequiometría
- Composición de las disoluciones
- Ecuación de estado de los gases. Ley de Dalton de las presiones parciales
- **Prácticas de laboratorio:** 1^a) Prepara 1 dm³ de una disolución de ácido clorhídrico en agua de concentración 0,10 M (0,10 mol/L) a partir de la disolución del ácido clorhídrico comercial. 2^a) Prepara 1 L de una disolución de hidróxido de sodio de concentración 0,050 M
- **Problemas** propuestos. Problemas **resueltos**

La materia y las reacciones químicas.-

La Química es la rama de la Ciencia relacionada con el estudio de la materia y de los cambios que esta pueda experimentar.

Por materia entendemos todo aquello que tiene masa y ocupa espacio. La materia no incluye la luz o conceptos abstractos como la belleza porque no ocupan espacio y no tienen masa.

Observamos que la materia es distinta y decimos que hay distintos tipos de materia o que hay distintos tipos de sustancias. El agua pura es un tipo de sustancia. Reconocemos los distintos tipos de sustancias por sus propiedades distintas o características.

Propiedades físicas y químicas.-

Una **propiedad física** de una sustancia es una característica que observamos o **medimos sin cambiar** la identidad de la sustancia. Por ejemplo, son tres propiedades físicas del oro el color amarillo, conducir la electricidad y fundir a 1063°C.

Una **propiedad química** de una sustancia es una característica que observamos o medimos sólo cambiando la identidad de la sustancia. Por ejemplo, se observa que el gas natural –que es metano principalmente- arde para producir dióxido de carbono y agua, esto es una propiedad química del metano porque se forman nuevas sustancias cuando arde el butano.

Ejemplos de propiedades físicas: estado físico (sólido, líquido, gas y vapor que es mezcla de líquido y gas), cambio de estado (fusión y congelación, vaporización y condensación, sublimación y deposición)

Ejemplos de propiedades químicas: cambios químicos (formación de una sustancia a partir de otra como la extracción de metales, la producción de fibras sintéticas y fármacos).

La materia: clasificación.-

La materia la podemos considerar formada por dos tipos:

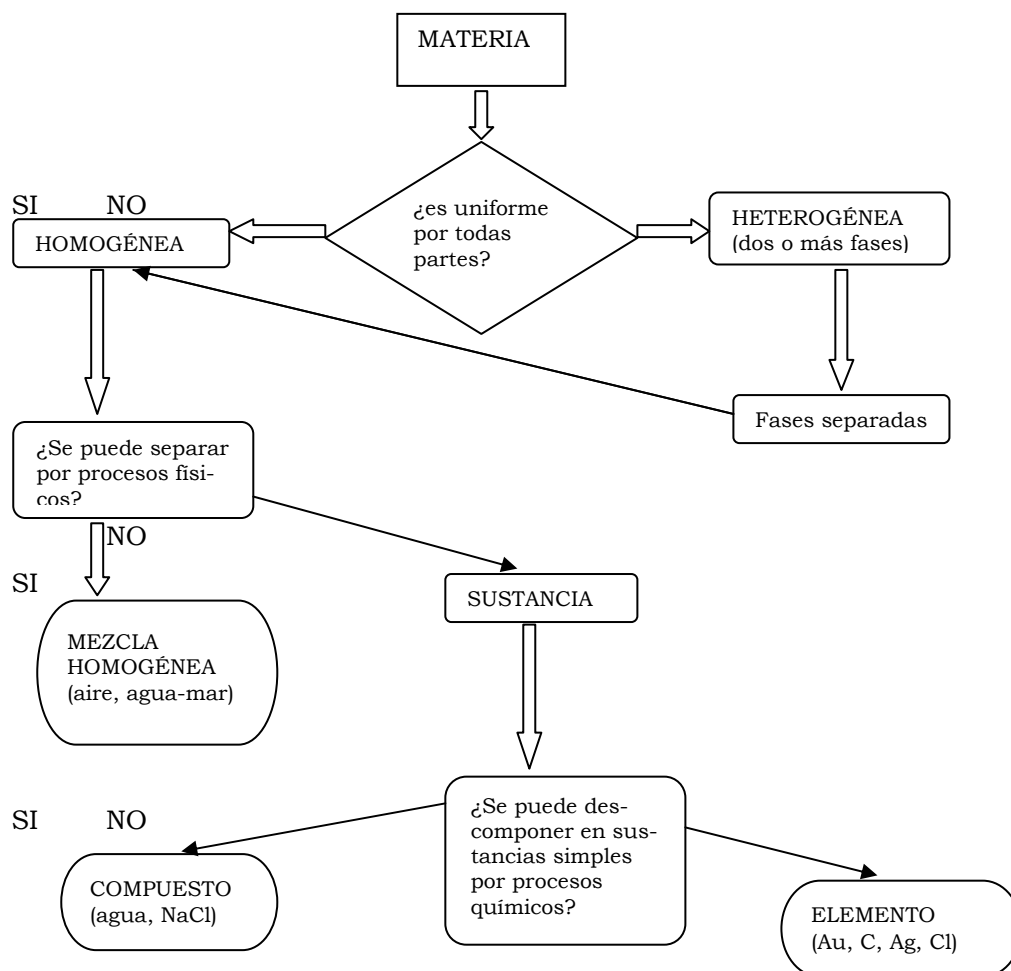
- **Sustancia:** es un tipo sencillo de materia (H₂O, NaCl, Zn y todos los elementos).
- **Mezcla:** está constituida por más de una sustancia que se pueden separar haciendo uso de sus diferentes propiedades físicas (aire, agua de mar y latón)

Las mezclas son de composición variable, pueden separarse por técnicas físicas (filtración, destilación, cristalización, centrifugación y cromatografía) y tienen temperatura variable durante el cambio de estado. Se clasifican en:

- **Mezclas heterogéneas:** Compuestas de dos o más componentes y de dos o más fases (mezcla de sal-arena, la leche bajo el microscopio es una mezcla de agregados de moléculas grasas flotando en el líquido).
- **Mezclas homogéneas:** Compuestas de dos o más componentes y de fase simple (disoluciones).

Las sustancias puras son de composición fija, no pueden separarse por técnicas físicas sino por técnicas químicas (electrólisis, oxidación, reducción) y durante el cambio de estado tienen la temperatura constante. Se clasifican en:

- **Elementos:** son las sustancias puras más sencillas y no pueden descomponerse usando técnicas químicas.
- **Compuestos:** son combinaciones específicas de elementos que pueden descomponerse o separarse en elementos usando técnicas químicas.



La composición de la materia.- La entidad más sencilla y más importante en Química es el átomo. Un **átomo** es la partícula más sencilla de un elemento que tiene las propiedades químicas de ese elemento. Un **elemento** es una sustancia que está formada de átomos que tienen las mismas propiedades químicas.

Leyes ponderales.-

Ley de Conservación de la masa: (Lavoisier en 1774) “En toda reacción o cambio químico la masa de los reactivos es igual a la masa de los productos de la reacción”.

Ley de las proporciones definidas: (Proust 1808) “En un compuesto químico las proporciones entre las masas de los elementos que lo constituyen son siempre constantes, independiente del origen del compuesto o de su modo de preparación”.

Por ejemplo, el Mg reacciona con el Br siempre en la relación de 6,57 g de Br con 1,00 g de Mg. Es decir, si mezclamos 10,0 g de Br con 2,0 g de Mg, reaccionará toda la masa de bromo (los diez gramos) con sólo 1,52 g de magnesio y quedarán 0,48 g de magnesio sin reaccionar.

Ley de las proporciones múltiples: (Dalton 1766-1825) “Cuando dos elementos se combinan para formar más de un compuesto, las diferentes masas de uno de ellos que se combina con una masa fija del otro se encuentran siempre en la relación de números enteros sencillos”.

Por ejemplo, se conocen dos óxidos de cromo, en uno de ellos la proporción es de (1,084 g de Cr)/(1 g de O) y en el otro la proporción es de (2,167 g de Cr)/(1 g de O). Luego la relación entre las masas de Cr que se combinan con 1 g de O es de $2,167/1,084=2,0$.

Ley de las proporciones recíprocas: (Richter 1762-1807) “Las masas de elementos diferentes que se combinan con una misma masa de un tercer elemento son las masas relativas de aquellos elementos cuando se combinan entre sí o bien múltiplos o submúltiplos de estas masas”.

Por ejemplo, se sabe que un óxido de cloro tiene un 18,41% de O, un óxido de cinc tiene un 80,34% de Zn y un cloruro de cinc tiene un 52,03% de Cl. Luego para los óxidos:

- Óxido de cloro: $(100-18,41)\text{g Cl}/18,41\text{g O} = 4,431 \text{ g Cl/g O}$
- Óxido de cinc: $80,34 \text{ g Zn}/(100-80,34)\text{g O} = 4,080 \text{ g Zn/g O}$
- Relación entre el Cl y el Zn por gramo de O: $1,080 \text{ g Cl/g Zn}$
- Compuesto cloruro de cinc: $52,03 \text{ g Cl}/(100-52,03) \text{ g Zn} = 1,080 \text{ g Cl/g Zn}$

Teoría atómica de Dalton.-

Enunciada en 1805 y fue la primera hipótesis sobre la existencia de los átomos como últimas partículas de la materia. Hasta finales del siglo XIX no se pudo comprobar la existencia real de los átomos y pasó a ser una teoría. Postulados:

- 1) *Todos los elementos están constituidos por pequeñas partículas llamadas átomos que son indivisibles e indestructibles.*
- 2) *Los átomos de un mismo elemento son todos iguales en masa y en todas las demás propiedades.*
- 3) *Los átomos de los distintos elementos tienen su masa distinta y sus propiedades.*
- 4) *Los compuestos se forman por la unión de átomos de los correspondientes elementos en una relación numérica sencilla. Los “átomos-compuestos” de un determinado compuesto son idénticos en masa y en todas las demás propiedades.*

Sin embargo, Dalton no dispuso de evidencias experimentales para establecer la relación entre los átomos de un llamado “átomo-compuesto”. Para resolverlo utilizó la más sencilla que es la 1:1 con lo que la fórmula del agua sería, según Dalton, HO y la fórmula del amoníaco NH.

Nuevos descubrimientos han llevado a modificar casi todos los postulados de la teoría original de Dalton. Se descubrieron los electrones en 1897, se estableció el átomo nuclear en 1905, se descubrieron los isótopos que son átomos que tienen el mismo número atómico pero diferente masa atómica y se descubrieron los nucleones (protones y neutrones), siendo el número atómico Z el número de protones y el número másico A que es el número total de nucleones $A=Z+N$. Los isótopos de los elementos se representan A_ZX , siendo X el elemento químico. Por ejemplo, el elemento químico oxígeno tiene tres isótopos: ${}^{16}_8\text{O}$; ${}^{17}_8\text{O}$; ${}^{18}_8\text{O}$.

La abundancia natural de un isótopo es su abundancia en una muestra de un material existente en la naturaleza. Hasta 1980 la comprobación de la existencia de los átomos se ha realizado por métodos indirectos. En este año dos científicos suizos Binnig y Rohrer desarrollaron el microscopio de efecto túnel con el que se consiguió visualizar los átomos, determinando su tamaño y la distancia entre ellos, por lo que recibieron el premio Nobel en 1986.

Ley de los volúmenes de combinación de Gay-Lussac.- Enunciada por Gay-Lussac a principios del siglo XIX y al poco tiempo de que Dalton publicase su hipótesis atómica. Históricamente tuvo mucha importancia ya que puso en cuestión la hipótesis atómica de Dalton, pero el problema fue resuelto satisfactoriamente por Avogadro en 1811.

Enunciado: “Cuando dos gases reaccionan químicamente, a presión y temperatura constantes, los volúmenes de los reactivos y de los productos de la reacción están en una relación de números enteros sencillos”.

Por ejemplo, a una presión y temperatura constantes, superior a 100°C, se observan experimentalmente los siguientes procesos:

2 cm^3 de hidrógeno + 1 cm^3 de oxígeno = 2 cm^3 de vapor de agua

1 cm^3 de nitrógeno + 3 cm^3 hidrógeno = 2 cm^3 de amoníaco

Discordancia entre la ley de los volúmenes de combinación y la hipótesis de Dalton:

Según la hipótesis de Dalton las últimas partículas con existencia independiente en los gases serían los átomos. Aplicada a la ley de los volúmenes de combinación obligaba a suponer que volú-

menes iguales de todos los gases en las mismas condiciones de presión y temperatura contienen igual número de átomos.

Es decir, 2 volúmenes de hidrógeno tendrán el doble número de átomos que 1 volumen de oxígeno.

Por tanto, las reacciones de formación de agua y de amoníaco se podrían expresar desde la hipótesis atómica de Dalton como:

2 átomos de H + 1 átomo de O = 2 "átomos-compuestos" de vapor de agua HO

1 átomo de N + 3 átomos de H = 2 "átomos-compuestos" de amoníaco NH

Esta explicación, tomando como base la hipótesis de Dalton para los experimentos de la ley de Gay-Lussac de los volúmenes de combinación no cumple la ley de conservación de la masa ya que se obtienen más átomos de O que reaccionan.

Hipótesis de Avogadro.-

Amadeo Avogadro, para resolver la contradicción existente entre la ley de los volúmenes de combinación y la hipótesis atómica de Dalton, en 1811 postuló que:

- 1) *Las últimas partículas de los gases con existencia independiente no son los átomos sino las moléculas.*
- 2) *Las moléculas de los elementos químicos, que sean gases, consisten en agregados de uno o más átomos idénticos, mientras que las moléculas de los compuestos consisten en agregados de dos o más átomos diferentes.*
- 3) ***Bajo las mismas condiciones de presión y temperatura volúmenes iguales de gases diferentes contienen igual número de partículas o moléculas.***

Para explicar la ley de los volúmenes de combinación para la formación del agua y del amoníaco suponemos:

2 cm³ de hidrógeno + 1 cm³ de oxígeno = 2 cm³ de vapor de agua $2\text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$

3 cm³ hidrógeno + 1 cm³ de nitrógeno = 2 cm³ de amoníaco $\text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(g)}$

Escala de pesos atómicos.-

En el siglo XIX no era posible experimentalmente determinar los pesos atómicos. Como consecuencia de la ley de las proporciones definidas se podía determinar el valor de los pesos atómicos relativos entre los átomos que se combinasen.

En **1801 Dalton** eligió como patrón de referencia el H, por ser el elemento más ligero, y le dio el valor de 1. A partir de él se estableció la escala de pesos atómicos relativos al H tomado como 1. Por ejemplo, para el compuesto cloruro de hidrógeno, se conoce experimentalmente que la relación entre las masas de los elementos cloro y hidrógeno que se combinan para formar el compuesto tiene un valor de 35,453 luego la relación entre las masas o pesos de sus átomos respectivos estará en la misma relación:

Masa de Cl/masa de H = 35,453 = peso atómico de Cl/peso atómico de H

Si tomamos el peso atómico del H como 1 tendremos que el peso atómico del Cl es 35,453 veces mayor que el del H.

En **1903** una Comisión Internacional tomó como patrón el O, ya que éste se combina con todos los elementos y forma compuestos más estables y para no alterar los valores de la tabla se le dio al patrón O el valor 16.

Con el descubrimiento de los isótopos en 1919 por Aston, mediante el espectrómetro de masas, se determinó que el oxígeno natural está constituido por tres isótopos. Siendo la abundancia isotópica, es decir, el porcentaje en número de átomos de un isótopo en una muestra natural, del 99,762% en Oxígeno-16, del 0,038% en Oxígeno-17 y del 0,200% en Oxígeno-18. En la nomenclatura de isótopos el número de protones de un átomo se denomina por Z, el de neutrones por N y el número másico por A, donde $A=Z+N$, siendo un isótopo A_ZX .

Por lo que en realidad *el peso atómico de un elemento no expresa el peso de todos los átomos de ese elemento, ya que todos no son iguales en masa.*

En **1961** se acordó tomar como patrón un isótopo y se eligió el más abundante del carbono que es el llamado carbono-12, lo que supuso un cambio del 0,004% respecto de la tabla anterior. *El carbono-12 (^{12}C) se tomó como patrón o isótopo de referencia y se le asignó el valor exacto de 12 veces la unidad de masa atómica. Por tanto, la unidad de masa atómica es un doceavo de la masa de un átomo de carbono-12 ($1,9926 \times 10^{-23}$ g).*

La Tabla Periódica de los elementos químicos:

La tabla periódica está formada por metales y no metales, metaloides (Si, Ge, As, Sb, Te, Po). Los metales alcalinos es el grupo 1 y los alcalinotérreos el grupo 2, los gases nobles el grupo 18, los halógenos el grupo 17, los metales de transición los grupos 3 al 12. Son elementos nuevos Rf Rutherfordium, Db Dubnium, Sg Seaborgium, Bh Bohrium, Hs Hassium y Mt Meitneium.

1 H 1.0079																	18 He 4.0026
3 Li 6.941	4 Be 9.0122											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180
11 Na 22.990	12 Mg 24.305	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.066	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 *	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89-103 #	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (263)	107 Bh (264)	108 Hs (265)	109 Mt (268)	110 Uun (269)	111 Uuu (272)	112 Uub (269)		114 Uuq ‡		116 Uuh ‡		118 Uuo ‡
* Lanthanide series		57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97	
# Actinide series		89 Ac (227)	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)	

Conceptos de mol, número de Avogadro y constante de Avogadro.-

El mol es una unidad fundamental del sistema internacional de unidades (S.I.) y es la unidad de la magnitud fundamental llamada “cantidad de sustancia”.

En el SI de unidades, las unidades kg y m se usan para expresar propiedades como la masa y la longitud. Las recomendaciones oficiales nos dicen que el mol expresa la “cantidad” de sustancia presente en una muestra. La “cantidad” de sustancia de un sistema es una magnitud ligada al número de entidades elementales del sistema. Es decir, es una magnitud propia de una visión atómico-molecular de la materia. Así, dos muestras de materia tienen igual “cantidad” de sustancia cuando tienen igual número de átomos o de moléculas, aunque las masas sean distintas.

Los químicos se han opuesto a adoptar el término “cantidad” de sustancia y prefieren hablar del “número de moles” de sustancia.

Definición de mol en el SI: “Un mol es la cantidad de sustancia que contiene tantas entidades elementales, es decir, átomos, moléculas, iones, etc., como átomos hay en 0,012 kg del isótopo de Carbono-12”.

Es decir, un mol es el número de átomos que hay en 0,012 kg de carbono-12.

Número de Avogadro: Es el número de entidades elementales que contiene 1 mol. Las determinaciones más recientes le dan el valor de $N_0 = 6,02205 \times 10^{23}$. El número es adimensional.

Constante de Avogadro: $N_A = 6,02205 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Es una constante que nos da la proporcionalidad entre el número de entidades elementales de un sistema **N** y la “cantidad” de sustancia **n**, o número de moles de sustancia del mismo. $N = n \times N_A$

Definición de **unidad de masa atómica (u)**: “La unidad de masa atómica es la doceava $\frac{1}{12}$ parte de la masa de un átomo de Carbono-12”

$$1\text{u} = \frac{1}{12} m({}^{12}_6\text{C}) = \frac{1}{12} \frac{0,012\text{kg}}{N_0} = \frac{1}{12} \frac{12\text{g}}{N_0} = \frac{1}{N_0} \text{g} = \frac{1}{6,022 \cdot 10^{23}} \text{g} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{g}$$

Concepto de masa atómica relativa de un isótopo: $A_r = \frac{m_a}{1\text{u}} = \frac{m_a}{\frac{1}{12} m({}^{12}_6\text{C})}$

Ahora bien, como una muestra de un determinado elemento químico, tomado desde una fuente natural, está formado por una mezcla de sus isótopos que tienen masas distintas, se necesita conocer la masa atómica media “ponderada” de todos los isótopos presentes y no las masas de los isótopos individuales.

Definición de **media ponderada**: “es el resultado de multiplicar cada uno de los números de un conjunto por un valor particular llamado su peso, sumar las cantidades así obtenidas, y dividir esa suma por la suma de todos los pesos”.

El oxígeno natural está constituido por tres isótopos cuyas características se determinaron en el espectrómetro de masas:

- ${}^{16}\text{O}$ de masa atómica 15,99491u y abundancia isotópica 99,762%.
- ${}^{17}\text{O}$ de masa atómica 16,99913u y abundancia isotópica 0,038%.
- ${}^{18}\text{O}$ de masa atómica 17,99916u y abundancia isotópica 0,200%.

La masa atómica media ponderada de los isótopos del oxígeno ${}^{16}\text{O}$, ${}^{18}\text{O}$ y ${}^{17}\text{O}$:

$$15,99491\text{u} \times \frac{99,762}{100} + 16,99913\text{u} \times \frac{0,038}{100} + 17,99916\text{u} \times \frac{0,200}{100} = 15,9993\text{u}$$

El elemento químico hidrógeno tiene tres isótopos:

- ${}^1\text{H}$ de masa atómica 1,008u y abundancia isotópica 99,985%.
- ${}^2\text{H}$ de masa atómica 2,014u y abundancia isotópica 0,015%.
- ${}^3\text{H}$ de masa atómica 3,016u y abundancia isotópica nula por ser de corta vida.

La masa atómica media ponderada del elemento químico hidrógeno será:

$$1,008\text{u} \times \frac{99,985}{100} + 2,014\text{u} \times \frac{0,015}{100} = 1,008\text{u}$$

El cloro natural está constituido por dos isótopos:

- ${}^{35}\text{Cl}$ de masa atómica 34,968852·u y porcentaje de abundancia 75,77%.
- ${}^{37}\text{Cl}$ de masa atómica 36,965903·u y abundancia isotópica 24,23%.

Por lo que la masa atómica media ponderada de los isótopos del cloro ${}^{35}\text{Cl}$ y ${}^{37}\text{Cl}$:

$$34,968852\text{u} \times \frac{75,77}{100} + 36,965903\text{u} \times \frac{24,23}{100} = 35,452737\text{u}$$

La **masa atómica de un elemento químico**, que tiene dos o más isótopos, es igual a la suma de los productos de la masa atómica de cada isótopo por su abundancia natural. Por tanto, **la masa atómica de un elemento químico es la media ponderada de las masas de sus isótopos basada en la combinación isotópica natural**.

Definición de peso atómico: “El peso atómico de un elemento químico es la relación entre su masa atómica -la media ponderada de las masas atómicas de sus isótopos- y la unidad de masa atómica. Es decir, el peso atómico es la masa atómica media relativa”. Luego el peso atómico es un número adimensional.

$$P_a = \frac{m_{a(\text{ponderada})}}{1\text{u}} \Rightarrow P_a(\text{O}) = \frac{15,9993\text{u}}{1\text{u}} = 15,9993$$

Masa atómica molar: “Es la masa de un mol de átomos de un elemento químico”.

Por tanto, es el producto de la masa atómica ponderada de un elemento por la constante de Avogadro y equivale al peso atómico del elemento en unidades g/mol:

$$M_a = m_{a(\text{ponderada})} \times N_A = P_a \times 1\text{u} \times N_A = P_a \times \frac{1}{N_0} \times N_A = P_a \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)$$

Relación entre la masa **m** de un elemento químico, la cantidad de sustancia **n** del elemento y el número **N** de átomos

$$n_{(\text{mol})} = \frac{m_{(\text{g})}}{Pa_{(\text{g/mol})}}$$

$$N_{(\text{átomos})} = n_{(\text{mol})} \times N_{A(\text{átomos/mol})} = \frac{m_{(\text{g})}}{Pa_{(\text{g/mol})}} \times N_{A(\text{átomos/mol})}$$

El peso molecular de un compuesto químico determinado es la suma de los pesos atómicos de los elementos que formen el compuesto multiplicados por su coeficiente estequiométrico.

Fórmula empírica de un compuesto.-

La fórmula empírica de un compuesto químico nos expresa las proporciones en la que se encuentran los elementos químicos que lo forman. Para determinar la fórmula empírica, hemos de seguir los siguientes pasos: 1º) tomamos una masa determinada del compuesto; 2º) determinamos las masas de los elementos químicos que forman el compuesto; 3º) calculamos el número de moles de cada elemento químico; 4º) obtenemos la relación, en números enteros, entre los elementos que constituyen el compuesto.

Estequiometría de las reacciones químicas.-

Consideremos la reacción química: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

Las letras A y B representan las sustancias llamadas reactivos. Las letras C y D las sustancias llamadas productos de la reacción. Y las letras a, b, c y d representan los coeficientes estequiométricos de la reacción. Que son números adimensionales y se utilizan para que la ecuación química cumpla la ley de conservación de la masa y la ley de conservación de la carga.

La determinación de los coeficientes estequiométricos en las ecuaciones químicas se puede hacer por el método algebraico. En éste método, se indican los coeficientes estequiométricos de los reactivos y de los productos por símbolos algebraicos, y estos se determinan por el uso de condiciones de conservación para los elementos en la ecuación química.

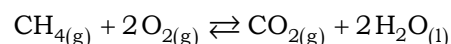
Ejemplo: Calcula los coeficientes de la ecuación: $a\text{CH}_{4(\text{g})} + b\text{O}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons c\text{CO}_{2(\text{g})} + d\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

Escribimos las ecuaciones de conservación de todos los elementos químicos:

- Conservación del elemento C: $a = c$
- Conservación del elemento H: $4 \cdot a = 2 \cdot d$
- Conservación del elemento O: $2 \cdot b = 2 \cdot c + d$

Resolvemos el sistema de ecuaciones, que tiene 4 incógnitas (a,b,c,d) y 3 ecuaciones (C,H,O), dándole un valor a una incógnita.

Por ejemplo, si consideramos que $a=1$, entonces $c=1$, $b=2$, $d = 2$; luego el resultado será



Sin embargo, no todas las ecuaciones químicas pueden ser totalmente resueltas por la técnica algebraica. Así: $a\text{KMnO}_4 + b\text{H}_2\text{O}_2 + c\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons d\text{K}_2\text{SO}_4 + e\text{MnSO}_4 + f\text{H}_2\text{O} + g\text{O}_2$

En esta última ecuación química tenemos que intervienen 5 elementos (K, Mn, O, H, S), por lo que tendremos 5 ecuaciones independientes en el balance. Y, sin embargo, hay 7 coeficientes estequiométricos (a, b, c, d, e, f, g) lo que supone 7 incógnitas. Por lo que no puede ser totalmente resuelta por la técnica algebraica.

Para que una ecuación química pueda ser resuelta totalmente por la técnica algebraica es que el número de ecuaciones independientes del balance elemental tenga una menos que el de incógnitas. La interpretación convencional de las ecuaciones químicas, cuando el número de reactivos y productos excede el número de ecuaciones independientes en dos, o más, es que la ecuación como aparece escrita no representa una única reacción y es la suma de dos o más reacciones simultáneas que toman parte.

Ecuación fundamental de la estequiometría: Nos da la relación entre los reactivos y los productos de una reacción química.

Sea la reacción: $v_A A + v_B B \rightleftharpoons v_C C + v_D D$. Los reactivos, A y B, y los productos, C y D, vienen precedidos de sus respectivos coeficientes estequiométricos, v_A, v_B, v_C, v_D , que son números adimensionales. Conforme se van transformando los reactivos en productos disminuye la cantidad de sustancia de los primeros y aumenta la de los segundos. Si definimos una cantidad ex-

tensiva, ξ , llamada la **extensión de la reacción**, se relaciona con los moles de los reactivos y de los productos de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \text{Reactivos: } & \left\{ \begin{array}{l} n_A = n_{A_0} - \nu_A \xi \\ n_B = n_{B_0} - \nu_B \xi \end{array} \right\} \left\{ \xi = -\frac{\Delta n_A}{\nu_A} = -\frac{\Delta n_B}{\nu_B} \right\} \\ \text{Productos: } & \left\{ \begin{array}{l} n_C = n_{C_0} + \nu_C \xi \\ n_D = n_{D_0} + \nu_D \xi \end{array} \right\} \left\{ \xi = \frac{\Delta n_C}{\nu_C} = \frac{\Delta n_D}{\nu_D} \right\} \end{aligned}$$

Al ser los coeficientes estequiométricos, $\nu_A, \nu_B, \nu_C, \nu_D$, adimensionales la extensión de la reacción, ξ , tiene unidad de mol, la cual varía desde 0 hasta un valor máximo impuesto por la estequiometría de la reacción. Por ejemplo, si los números de moles iniciales de A y B son iguales a los coeficientes estequiométricos entonces varía desde 0 a 1 mol. Si ξ varía desde 0 hasta 1 mol se denomina **grado de avance de la reacción**. Cuando el grado de avance de la reacción es 1 mol, han reaccionado cantidades de sustancia numéricamente iguales a los coeficientes estequiométricos de la ecuación química, y se dice que ha tenido lugar **un mol de reacción**. Así, 1 mol de reacción es la transformación de 1 mol del sistema reactivo ($\nu_A A + \nu_B B$) en 1 mol del sistema producto ($\nu_C C + \nu_D D$).

Composición de las disoluciones:

Análisis del concepto de magnitud molar: El adjetivo “molar” significa “por unidad de cantidad de sustancia”. La masa de un mol y el volumen de un mol son magnitudes molares, que no cantidades de sustancia. Son magnitudes molares: la masa molar (M.m.=m/n, kg/mol), el volumen molar (m³/mol). No es una magnitud molar la concentración molar o molaridad.

Puesto que el término “molar” significa “por unidad de cantidad de sustancia” y la concentración no es una magnitud molar, está mal dicho concentración molar o molaridad. La IUPAC no acepta el término concentración molar o molaridad, recomendando que se utilice el de concentración.

Concentración: “cantidad de sustancia de soluto contenida en una unidad de volumen de disolución”.

Utilizándose el genérico de “composición de la disolución” para referirse a los diversos modos de expresar la composición de las disoluciones: concentración (antes molaridad), molalidad y fracción molar.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{concentración: } C \left(\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right) = \frac{n_{\text{soluto}}}{V_{\text{disolución}}} \\ \text{fracción molar: } \chi_i = \frac{n_i}{n_{\text{total}}} \\ \text{molalidad: } m \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right) = \frac{n_{\text{soluto}}}{m_{\text{disolvente}}} \\ \left\{ \begin{array}{l} \% \text{peso} = \frac{m_i}{m_{\text{disolución}}} \\ \% \text{volumen} = \frac{m_i}{100 \text{ mL}_{\text{disolución}}} \end{array} \right\} \end{array} \right\}$$

Ejemplo: Una disolución de ácido sulfúrico tiene una densidad de 1,84 g/mL y un porcentaje en peso del 96%. Calcula la concentración, en mol/L, la fracción molar y la molalidad de la disolución. Dato: Pm (H₂SO₄) = 98 g·mol⁻¹.

$$96\% \text{ en peso} = \frac{96 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g disolución}}$$

$$C \left(\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right) = \frac{n_{\text{soluto}}}{V_{\text{disolución}}} = \frac{m_{\text{soluto}}}{\frac{Pm_{\text{soluto}}}{d} \cdot V_{\text{disolución}}} = \frac{96 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{\frac{98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1840 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}} \cdot 100 \text{ g}} = 18,0 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\chi_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{n_{\text{H}_2\text{SO}_4} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\frac{96 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{\frac{96 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{4 \text{ g H}_2\text{O}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 0,82$$

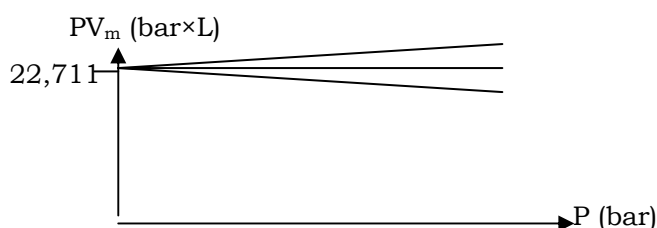
$$m \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right) = \frac{n_{\text{solutivo}}}{m_{\text{disolvente}}} = \frac{m_{\text{solutivo}}}{m_{\text{disolvente}}} = \frac{96 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{4 \cdot 10^{-3} \text{ kg}} = 245 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

Ecuación de estado de los gases.-

Cuando el gas se comporta idealmente su presión tiende a cero, y se obtiene que a la temperatura de 273,15 K el producto $P \times V_{\text{molar}}$ converge hasta el valor 22,711 bar×L/mol:

$$\text{Si } p \rightarrow 0 \quad \left\{ (pV_m)_{T=273,15 \text{ K}} \rightarrow 22,711 \frac{\text{bar} \cdot \text{L}}{\text{mol}} \right\}$$

$$\left\{ R = \frac{pV_m}{T} = \frac{22,711 \frac{\text{bar} \cdot \text{L}}{\text{mol}}}{273,15 \text{ K}} = 0,083145 \frac{\text{bar} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right\} \Rightarrow \begin{cases} pV_m = RT \\ pV = nRT \end{cases}$$



Presión parcial de una gas en una mezcla de gases: La presión parcial de un gas i en una mezcla de gases se puede determinar de dos formas: a) mediante el producto de la fracción molar del gas por la presión total de la mezcla; b) mediante la ecuación $p_i = n_i RT / V$.

Ley de Dalton de las presiones parciales: "La presión total de una mezcla de gases es la suma de las presiones parciales de cada gas que constituye la mezcla".

$$P_t = \frac{n_t RT}{V} = \frac{(n_1 + n_2 + \dots) RT}{V} = \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} + \dots = p_1 + p_2 + \dots$$

$$\begin{cases} p_i = \frac{n_i RT}{V} = \frac{n_i}{n_t} \frac{n_t RT}{V} = \frac{n_i}{n_t} P_t = \chi_i P_t \\ P_t = \chi_1 P_t + \chi_2 P_t + \dots = (\chi_1 + \chi_2 + \dots) P_t \end{cases}$$

Unidades y cambios:

Presión

$$760 \text{ mm Hg} = 1 \text{ atm} = d_{\text{Hg}} \times g \times h = 101.325 \text{ Pa} = 1,01325 \text{ bar.}$$

$$\text{Energía: } 1 \text{ J} = 1 \text{ Pa} \times 1 \text{ m}^3 = 10^{-5} \text{ bar} \times 10^3 \text{ dm}^3 = 10^{-2} \text{ bar} \times \text{L}$$

Constante de los gases:

$$R = 8,3144 \text{ J}/(\text{mol} \times \text{K}) = 0,083144 \text{ bar} \times \text{L}/(\text{mol} \times \text{K}) = 0,082 \text{ atm} \times \text{L} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1}$$

PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES

OBJETIVOS:

- Conocer el material de laboratorio necesario para preparar una disolución.
- Ejecutar los pasos para preparar cualquier tipo de disolución.

Material: Matraz aforado, pipeta, vaso de precipitado, balanza y varilla de agitar. Ácido clorhídrico comercial e hidróxido de sodio.

Disoluciones:

1ª) Prepara 1 dm³ (1 Litro) de una disolución de ácido clorhídrico en agua de concentración 0,10 M (0,10 mol/L) a partir de la disolución del ácido clorhídrico comercial.

Pasos a seguir:

1º) Determinar la concentración del ácido clorhídrico comercial a partir de los siguientes datos, que se encuentran en la etiqueta del bote del ácido clorhídrico comercial: densidad 1,18 g/mL, riqueza 35% de HCl en la disolución y peso molecular del HCl 36,5. $C_{\text{HCl}} = n_{\text{HCl}} / 1\text{L}$

$$n_{\text{HCl}} = m_{\text{HCl}} / \text{P.m.} = (0,35 \times d_{\text{HCl}} \times V) / \text{P.m.} = (0,35 \times 1180) \text{g} / 36,5 \text{g/mol} = 11,3 \text{ mol}$$

2º) Calcular la cantidad de sustancia de HCl necesaria ($n_{\text{HCl}} = C_a \cdot V_a$) para preparar la disolución y determinar el volumen V'_a que tenemos que tomar del ácido clorhídrico comercial C'_a para preparar la disolución pedida. $n_{\text{HCl}} = C_a \times V_a = C'_a \times V'_a$

$$n_{\text{HCl}} = C_a \cdot V_a = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 1 \text{ dm}^3 = 0,1 \text{ mol}$$

$$V'_a = C_a \cdot V_a / C'_a = 0,1 \text{ mol} / 11,3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 8,85 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 8,85 \text{ mL}$$

3º) Coger con una pipeta de 10 mL la cantidad calculada V'_a en mL y la echamos en el matraz aforado de 1 L de capacidad (la pipeta debe vaciarse por efecto de la gravedad, es decir, sin forzar el vaciado).

4º) Enrasa con agua destilada. El enrase consiste en que la parte inferior del menisco (concavidad) coincida con la línea que marca el volumen, es decir, hasta la línea que nos marca 1 L. Debemos tener la precaución de que el ajuste final del enrase lo hagamos con una pipeta, llena de agua destilada, a fin de no pasarnos de la línea que marca 1 L de volumen.

2ª) Prepara 1 L de una disolución de hidróxido de sodio de concentración 0,050 M.

Pasos a seguir:

1º) Determina la cantidad de sustancia a pesar del hidróxido de sodio del bote comercial: $m_{\text{NaOH}} = n_{\text{NaOH}} \times \text{P.m.}_{\text{NaOH}}$.

$$n_{\text{NaOH}} = C_b \cdot V_b = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 1 \text{ dm}^3 = 0,05 \text{ mol}$$

$$m_{\text{NaOH}} = n_{\text{NaOH}} \times \text{P.m.}_{\text{NaOH}} = 0,05 \text{ mol} \times 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2 \text{ g}$$

2º) Pesar esa cantidad hasta la cifra significativa permitida por la balanza.

3º) Echa en un vaso de precipitado la cantidad pesada.

4º) Añadir al vaso unos 30 mL de agua destilada y la disolvemos totalmente agitando con la varilla.

5º) Echar en el matraz aforado de 1 L de capacidad y enrasar hasta 1 L.

PROBLEMAS propuestos

Datos para resolver los Problemas: Los Pesos atómicos hay que consultarlos en la Tabla Periódica.

Presiones: 760 mm Hg = 1 atm = $d_{\text{Hg}} \times g \times h = 101.325 \text{ Pa} = 1,01325 \text{ bar}$.

Energía: $1 \text{ J} = 1 \text{ Pa} \times 1 \text{ m}^3 = 10^{-5} \text{ bar} \times 10^3 \text{ dm}^3 = 10^{-2} \text{ bar} \times \text{L}$.

Constante de los gases $R = 8,3144 \text{ J}/(\text{mol} \times \text{K}) = 0,083144 \text{ bar} \times \text{L}/(\text{mol} \times \text{K}) = 0,082 \text{ atm} \times \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1}$

1) Un compuesto químico tiene la siguiente composición centesimal: 40,2% de K; 26,9% de Cr y 32,9% de O. ¿Cuál es la fórmula empírica?. [cromato de potasio]

2) ¿Cuál es la fórmula de un compuesto si en 4,28 g del mismo hay 1,44 g de Cu; 0,64 g de N y el resto O?. [nitrato de cobre(II)]

3) Al reaccionar 10,83 g de Hg y 13,71 g de I, resulta un compuesto puro. ¿Cuál es la fórmula empírica?. [diioduro de mercurio]

4) Se sabe que un óxido tiene de fórmula M_2O_5 . En su forma pura, este compuesto contiene un 75,27% de M en peso. ¿Cuál es el peso atómico de M?. [121,75]

5) Determina la fórmula molecular de una sustancia cuyo peso molecular es 72 y que responde a la fórmula empírica de alcano. [C_5H_{12}]

6) Un compuesto tiene la siguiente composición: 58,8% de C; 9,8% de H y 31,4% de O. Sabiendo que su peso molecular está comprendido entre 180 y 220, determina su fórmula empírica y su fórmula molecular. [$C_5H_{10}O_2$ y $C_{10}H_{20}O_4$]

7) Sea la reacción química siguiente: $Sc_{(s)} + HCl_{(aq)} \rightleftharpoons ScCl_{3(aq)} + H_{2(g)}$. a) Ajústala; b) calcula cuántos gramos de Sc reaccionarán con HCl, si se desprenden 2,41 L de hidrógeno gas medidos a 373 K y 96,26 kPa. [2,25 g]

8) ¿Cuántos litros de dióxido de azufre se forman al quemar 200 L de sulfuro de hidrógeno y qué volumen de oxígeno se necesita si los reactivos y los productos están a la misma presión y temperatura?. Dato de reacción: $H_2S + 3\frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons SO_2 + H_2O$ [200 L y 300 L]

9) El dicloruro de mercurio se forma por la reacción siguiente: $Hg_{(l)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons HgCl_{2(s)}$. Si en un recipiente se introducen 100 g de $Hg_{(l)}$ y 100 g de $Cl_{2(g)}$, a) ¿cuántos gramos de $HgCl_{2(s)}$ se formarán y cuántos quedarán sin reaccionar?. [135,5 g de $HgCl_{2(s)}$ y 64,7 g de $Cl_{2(g)}$]

10) Al quemar gasolina (2,2,4-trimetilpentano), a temperatura y presión ambiental, se produce dióxido de carbono gas y agua líquida. Si quemamos 7 L de gasolina, de densidad 0,704 g/mL, ¿qué volumen de aire, en condiciones normales (0°C y 1 atm), se necesita para su combustión?. Dato: el aire tiene un 21% en volumen de oxígeno. [57.637,4 L de aire]

11) Una muestra de 5,13 g de sulfato de amonio impuro se hacen reaccionar con un exceso de hidróxido de sodio y se obtienen amoníaco, sulfato de sodio y agua. Si se obtienen 1,80 decímetros cúbicos de amoníaco gas, medidos a 293 K y 100 kPa, calcula el porcentaje de sulfato de amonio en la muestra analizada. [95,1%]

12) Calcular los gramos de ácido clorhídrico concentrado, de un 36,2% en peso de HCl, que son necesarios para neutralizar: a) una disolución que contiene 1,25 g de hidróxido de calcio, y b) una disolución con 1,30 g de hidróxido de potasio. Datos: a) $2 HCl_{(aq)} + Ca(OH)_{2(aq)} \rightleftharpoons CaCl_{2(aq)} + 2 H_2O_{(l)}$; b) $HCl_{(aq)} + KOH_{(aq)} \rightleftharpoons KCl_{(aq)} + H_2O_{(l)}$ [3,41 g con el hidróxido de calcio y 2,34 g con el KOH]

13) Evaporamos hasta sequedad 300 cm³ de una disolución de la sal $NaClO_{3(aq)}$. Si se continúa calentando, la sal seca se descompone químicamente en $NaCl_{(s)}$ y $O_{2(g)}$, obteniéndose 2,24 dm³ de oxígeno medidos a 300 K y 1 bar. Calcular cuál era la concentración de la disolución de partida. [0,2 mol/L]

14) Una mezcla de gases CH_4 y C_2H_6 ocupa un volumen de 20 cm³, a una determinada P y T. Se hace estallar la mezcla de gases con $O_{2(g)}$ y se obtienen 25 cm³ de $CO_{2(g)}$ medidos en las mismas condiciones de P y T. Calcula la composición volumétrica de la mezcla. [75% de CH_4]

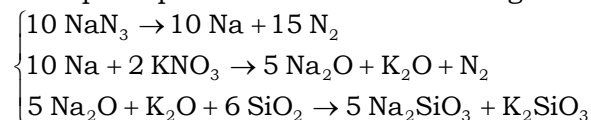
15) Una mezcla de gases constituida por 0,30 g de C_2H_6 ; 2,9 g de C_4H_{10} y 16,0 g de O_2 se halla en un recipiente cerrado de 2 dm³ de volumen a la temperatura de 300 K. Calcula: a) la presión inicial de la mezcla y la presión parcial del oxígeno; b) la presión final de la mezcla después de la reacción a la temperatura de 500 K y la presión parcial del oxígeno que queda. [7,0 bar; 6,25 bar; 13 bar; 2,9 bar]

- 16)** La combustión de 2,9 g de cierto hidrocarburo gaseoso (C_xH_y) produjo 8,8 g de dióxido de carbono. La densidad de dicho hidrocarburo, en condiciones normales, vale 2,59 g/L. Determine la fórmula molecular y escriba las fórmulas estructurales de todos los posibles isómeros. [butano y metilpropano]
- 17)** Si tenemos 1,00 g de un compuesto que contiene C, H y O comprobamos que a 473 K y a 44,4 kPa ocupa 1,00 L. Por combustión de 10,0 g del compuesto se obtienen 0,455 mol de dióxido de carbono y 0,455 mol de agua. Calcula la fórmula molecular y nombra los isómeros. [$C_4H_8O_2$; isómeros (ácidos, ésteres y cetonas con hidróxido)]
- 18)** Sea la siguiente reacción: $CH_3OH + KMnO_4 + KOH \rightleftharpoons K_2MnO_4 + CO_2 + H_2O$. a) Escribe la reacción ajustada; b) calcula el volumen de CO_2 que se obtiene a 300 K y 1,013 bar si reaccionan 2 g de CH_3OH con exceso de permanganato de potasio. [1,54 dm³].
- 19)** En la fermentación de la glucosa $C_6H_{12}O_6$ se produce CH_3CH_2OH y CO_2 . Si el rendimiento de la reacción es del 30% y se parte de 2,700 kg de glucosa, ¿cuántos litros de CO_2 , medidos a 1,5 atm y 300 K se obtendrán? y ¿cuántos gramos y litros de CH_3CH_2OH se obtendrán?. Dato: $d(\text{etanol}) = 0,78 \text{ g/mL}$. [147,7 L CO_2 , 414 g de CH_3CH_2OH y 0,531 L]
- 20)** En una bombona de acero se mezclan un hidrocarburo gaseoso con la cantidad exacta de oxígeno gas para que al quemarse el hidrocarburo se transforme completamente en dióxido de carbono y agua. Las presiones antes y después de la combustión son iguales, medidas a la misma temperatura. La presión parcial del dióxido de carbono es la misma que la del vapor de agua. Con estos datos determina el peso molecular del hidrocarburo. [28]
- 21)** Al quemar 75 L de acetileno en unas determinadas condiciones de presión y temperatura calcula: a) el volumen de oxígeno que se consumirá; b) el volumen de todos los productos gaseosos de la reacción. Suponemos que el volumen de los productos los medimos en las mismas condiciones de P y T iniciales. [187,5 L oxígeno; 225 L de productos]
- 22)** Al hacer saltar una chispa eléctrica en el seno de una masa de $O_{2(g)}$ puro que ocupa un volumen de 1000 cm³, a unas determinadas condiciones de P y T, el volumen de la mezcla se reduce a 976 cm³, manteniendo las mismas condiciones de P y T. Calcula el porcentaje de oxígeno gas que se ha transformado en ozono. Dato: $3 O_{2(g)} \rightleftharpoons 2 O_{3(g)}$. [7,2%]
- 23)** Explota 100 cm³ de una mezcla de $H_{2(g)}$ y $O_{2(g)}$ a 298 K y 1 bar, y queda un residuo gaseoso de 7 cm³ de $O_{2(g)}$ medidos a la misma T y P. ¿Qué % $O_{2(g)}$ había en la mezcla?. [38%]
- 24)** Hallar el porcentaje en volumen de vapor de gasolina y aire para que la combustión de la gasolina sea completa. Suponer que el aire tiene un 21% en volumen de oxígeno y que la gasolina está constituida por el compuesto 2,2,4-trimetilpentano. [1,7%]
- 25)** Una mezcla de 2,05 g de SnO y SnO₂ se calienta y se hace reaccionar con $H_{2(g)}$ obteniéndose estaño puro y agua. El estaño obtenido tiene una masa de 1,75 g. Calcula la composición de la mezcla original. [71,7% de SnO]
- 26)** Cuando reacciona el $HNO_{3(aq)}$ con el $Cu_{(s)}$ se obtiene nitrato de cobre(II), monóxido de nitrógeno y agua. Si reaccionan 28,0 g de ácido nítrico al 30% en peso ¿qué cantidad de cobre reaccionará? y ¿cuántos gramos de NO se obtendrán?. [3,18 g Cu; 1,00 g de NO]
- 27)** Cuando reacciona el $KMnO_{4(aq)}$ con el $HCl_{(aq)}$ se obtiene $Cl_{2(g)}$, $MnCl_{2(aq)}$, $KCl_{(aq)}$ y $H_2O_{(l)}$. Si reaccionan 165 mL de $HCl_{(aq)}$, del 36% en peso y densidad 1,18 g/mL, con suficiente cantidad de $KMnO_{4(aq)}$. Calcula el volumen de $Cl_{2(g)}$ que se obtendrá a 750 mmHg y a 301K. [15 L]
- 28)** Al calentar al aire una muestra de 2,862 g de un óxido de cobre de color rojo reaccionó dando 3,182 g de un óxido de cobre de color negro. Al calentar éste último óxido en presencia de hidrógeno reaccionó dejando un residuo de 2,542 g de cobre puro. a) ¿qué ley de combinación se puede deducir a partir de los datos anteriores?. Enuncia. ¿Establece las fórmulas empíricas de los dos óxidos?. [Óxido de cobre(I) y óxido de cobre(II)]
- 29)** Para obtener bromobenceno se hace reaccionar 85,5 mL de benceno líquido, de densidad 0,88 g/mL, con un exceso de dibromo, obteniéndose además HBr. Si en la práctica se obtuvieron 50,0 g de bromobenceno determina el rendimiento de la reacción. [33%]
- 30)** Una pieza de $Zn_{(s)}$ de 1,96 g reacciona con 25 mL de $H_2SO_{4(aq)}$ de concentración 0,275 mol/L. ¿Qué volumen de $H_{2(g)}$, medido a 298 K y 745 mm de Hg, se obtendrá?. [171 mL]
- 31)** Una muestra de caliza de 5 g se hizo reaccionar con una disolución de ácido clorhídrico hasta que dejó de desprenderse gas. Se necesitaron 35 mL de la disolución y el gas obtenido ocupó un volumen de 784 mL medidos en C.N. (1 atm y 0°C). Escribe la reacción química del proceso, cal-

cula la concentración de la disolución de HCl y la riqueza en carbonato de calcio de la caliza. [2 mol/L (2 M); 70%]

32) La urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, se usa como fertilizante y se hace por la reacción del dióxido de carbono con el amoníaco, produciéndose además agua. Si queremos producir 2,50 kg de urea calcula qué volumen de CO_2 y NH_3 , a 200 atm y 450°C , es necesario. [37 L]

33) Las reacciones que se producen en el "airbag" de un automóvil se inician por un impulso eléctrico en una mezcla formada de tres sustancias (NaN_3 , KNO_3 , SiO_2), que libera un volumen de nitrógeno gas que llena el globo de poliamida. Calcula los gramos de azida de sodio que hay que colocar para que se liberen 70 L de nitrógeno en C.N. [127 g]. A 573K:



34) El mejor método para preparar oxígeno puro es mediante la descomposición del permanganato de potasio sólido, en vacío y a 215°C , del que se obtiene oxígeno gas, dióxido de manganeso sólido y manganato de potasio sólido. a) Escribe y ajusta la reacción. b) Calcula la presión del oxígeno gas si reaccionan 1,58 g de permanganato de potasio y se realiza en un recipiente cerrado de 1 L de volumen. Datos: (K)=39; (Mn)=55; (O)=16. [0,20 bar]

35) En la Naturaleza existen dos isótopos del boro el ^{10}B y el ^{11}B . El boro-10 tiene una masa atómica relativa de 10,013 y una abundancia del 19,61%. Si el elemento químico Boro tiene un peso atómico de 10,811 determina la masa atómica relativa del isótopo boro-11. [11,01]

36) Se prepara el oxígeno por calentamiento de clorato de potasio comercial, según la reacción $2 \text{KClO}_3 \rightleftharpoons 2 \text{KCl} + 3 \text{O}_2$. Calcule: a) el peso de KCl, en gramos, que se obtendrá a partir de 3 g de KClO_3 del 90% de riqueza; b) el volumen de oxígeno medido a 700 mm de Hg de presión y 25°C . Datos: R; (O)=16; (Cl)=35,5; (K)=39. [a] 1,64 g; b) 0,875 L]

37) Cuando se queman 0,436 g de un compuesto que contiene C, H y O se obtiene 0,958 g de CO_2 y 0,522 g de H_2O . Calcule la fórmula empírica del compuesto. Calcule la fórmula molecular sabiendo que su densidad, medida en condiciones normales, es de 2,679 g/L. [$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$]

38) Se hacen reaccionar 10 g de cinc metálico con ácido sulfúrico en exceso. Si el rendimiento de la reacción es del 80% calcule: a) el volumen de hidrógeno que se obtiene, medido a 27°C y 740 mm de Hg de presión; b) la masa de sulfato de cinc formado. Datos: R; (O)=16; (S)=32; (Zn)=65,39. [a] 3,09 L; b) 19,745 g]

39) Para calcular la cantidad de alcohol en la sangre, un método sencillo consiste en determinar el alcohol etílico o etanol en el aliento. El alcohol de la sangre se difunde a través de los pulmones y llega al aliento, siendo la proporción, aproximada, en 1 mL de sangre hay la misma cantidad de etanol que en 2100 mL de aliento. Luego determinando el etanol en el aliento se determina el de la sangre, la reacción química que se utiliza es la siguiente:

$3 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 2 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{naranja}) + 8 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 3 \text{CH}_3\text{COOH} + 2 \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{verde}) + 2 \text{K}_2\text{SO}_4 + 11 \text{H}_2\text{O}$. Si la cantidad máxima que se puede expulsar de los pulmones es de 4600 mL y la concentración máxima permitida de alcohol en sangre es del 0,08%, determina los gramos de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ que reaccionarán. [7,47 mg]

40) La primera etapa en la producción de ácido nítrico por el proceso de Ostwald es la oxidación del amoníaco, y se produce monóxido de nitrógeno y agua. Escribe y ajusta la reacción. Calcula: a) la masa de óxido nítrico que se puede producir si reaccionan 150 L de amoníaco a 15,0 atm y 200°C con un exceso de oxígeno; b) el volumen que ocupará el agua producida si se condensa, a estado líquido, que tiene una densidad de 1 g/mL. [a] 1,74 kg; b) 1,566 L]

41) El carbonato de magnesio reacciona con el ácido clorhídrico y se obtiene cloruro de magnesio, dióxido de carbono y agua. Determine: a) la cantidad de carbonato de magnesio que se necesita para obtener 5 L de CO_2 a 12°C y 743 mmHg; b) el volumen de ácido clorhídrico del 36% de riqueza y densidad 1,17 g/mL que se necesita para que reaccione todo el carbonato de magnesio calculado en el apartado anterior. [a] 17,6 g; b) 36,4 mL]

42) En la etiqueta de un frasco con ácido sulfúrico H_2SO_4 figuran los siguientes datos: $d = 1,84 \text{ g/mL}$ y 96% de porcentaje en peso. Calcule: a) La concentración de la disolución en mol/L; b) el volumen en mL de una disolución de hidróxido de sodio NaOH, de concentración 2 M, necesarios para reaccionar con 10 mL del ácido sulfúrico del frasco. [a] 18 M; b) 180 mL]

ÍNDICE DE "ESTRUCTURA EXTRANUCLEAR DEL ÁTOMO"

- Descubrimiento de las partículas fundamentales: establecimiento de los primeros modelos atómicos de Thomson y de Rutherford
- Espectro electromagnético
- El origen de las ideas cuánticas: efecto fotoeléctrico
- Espectro del átomo de hidrógeno
- Sistemas mono-electrónicos. El modelo atómico de Bohr
- Descubrimiento de las partículas nucleares: protón y neutrón
- Dualidad onda-corpúsculo. Principio de incertidumbre
- El modelo mecánico-cuántico. Orbitales hidrogenoides. Números cuánticos
- Orbitales atómicos
- Espín del electrón
- Introducción a los átomos poli-electrónicos
- Principio de exclusión de Pauli. Regla de Hund. Principio de construcción
- Configuraciones electrónicas en el estado fundamental
- Sistema periódico: propiedades periódicas
- Problemas propuestos problemas resueltos

Descubrimiento de las partículas fundamentales: Establecimiento de los primeros modelos atómicos de Thomson y de Rutherford.-**Análisis histórico:**

- En **1895** se descubren los **rayos catódicos**, su nombre se debe a que son una radiación procedente del cátodo. La radiación se produce entre dos electrodos, por aplicación de varios miles de voltios, colocados dentro de un tubo con un gas a una presión muy baja (100 Pa ó 0,001 atm). Un fenómeno inesperado de aplicación se produjo en 1895 con el descubrimiento de los rayos-X por W.C. Röntgen, que fue el primer galardonado con el premio Nobel de Física en 1901.
- En **1896** se descubre la **radiactividad natural** por A.H Becquerel, y el estudio de esta radiación por los esposos Pierre y Marie Curie, que les supuso el premio Nobel de Física a los tres en 1903. Con el fenómeno de la radiactividad natural se demostraba que todos los elementos químicos tienen algo en común. Así, los elementos químicos más pesados tienen las propiedades de la radiactividad α (partículas positivas), β (partículas negativas) y γ (radiación de muy alta energía).
- En **1897** J.J. Thomson trabajando con los rayos que salían del cátodo, en un tubo vacío, identificó los transportadores de carga eléctrica. Demostró que estos rayos consisten en partículas llamadas **electrones**, por lo que recibió el premio Nobel de Física en 1906. Los **electrones** son emitidos cuando se aplica una diferencia de potencial elevada, entre dos electrodos metálicos en contacto, en un tubo de vidrio que contiene una pequeña cantidad de gas. Sus observaciones confirmaron que los rayos catódicos son un chorro de partículas cargadas negativamente que se mueve desde el electrodo negativo o cátodo al ánodo, luego los electrones proceden del interior de los átomos de los elementos que constituyen el cátodo. Thomson determinó otras propiedades de los electrones como la relación $\frac{e}{m_e} = 1,76 \cdot 10^{11} \frac{C}{kg}$. Posteriormente, en 1912, el físico americano R. Millikan hizo la primera medida de la carga del electrón y recibió el premio Nobel en 1923, también fue galardonado por sus trabajos en el efecto fotoeléctrico. La carga del electrón es $1,6 \times 10^{-19} C$ y la masa $9,1 \times 10^{-31} kg$. Siendo un electrón **1837** veces más ligero que el átomo de hidrógeno 1u. El descubrimiento de Thomson tuvo, por tanto, **importantes repercusiones para la Química**, demostró que el átomo de los compuestos químicos no está construido como un bloque indivisible; aunque llevó un número de años antes de que este desarrollo tuviera repercusión directa en la Química.
- En **1904** Thomson propuso el **primer modelo atómico** en el que se consideraba el átomo como una esfera cargada positivamente de radio $10^{-10} m$ con los electrones entremezclados sobre su volumen.

Modelo atómico de Thomson:

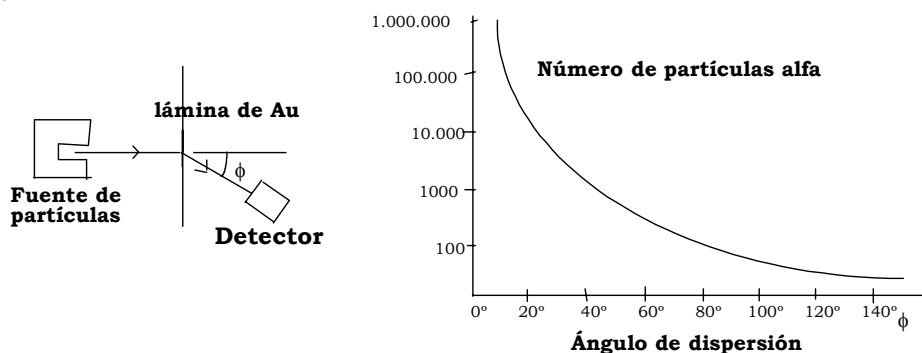
Como los átomos son eléctricamente neutros, si arrancamos un electrón a un átomo, éste debe quedar cargado positivamente. Estos resultados llevaron a J.J. Thomson a proponer el primer modelo atómico ("plum-pudding") en el que consideraba el átomo constituido por una distribución continua de cargas positivas y negativas, teniendo las positivas la mayor parte de la masa.

Las positivas estarían repartidas por todo el átomo y los electrones estaban situados en unas posiciones fijas y suficientemente separados entre sí.

Modelo atómico de Rutherford:

Al tratar de estudiar la estructura interna de los átomos y para comprobar la validez del modelo atómico de Thomson, Rutherford y sus colaboradores Geiger y Marsden, realizaron el siguiente experimento en 1909:

- Bombardearon una hoja metálica de Au, muy delgada, con partículas alfa α procedentes de una muestra del elemento químico radiactivo Ra. Las partículas, que son núcleos de helio, (${}^4\text{He}$) están cargadas positivamente, poseen una velocidad de 2×10^4 km/s y su masa es unas 7000 veces mayor que la de los electrones.
- La gran mayoría (más del 90%) de partículas α pasaba a través de la lámina de Au sin sufrir desviación.
- Un porcentaje pequeño de partículas α experimentaba desviaciones entre $\pm 60^\circ$.
- Un porcentaje muy pequeño de partículas α (1 de cada 20.000), experimentaba *desviaciones mayores de 90°* , es decir, no lograban traspasar la lámina de oro.



Los experimentos de Rutherford no se podían explicar con el modelo de Thomson, ya que con éste modelo, las partículas alfa deberían pasar a través de la hoja experimentando pequeñas desviaciones.

Para explicar estos experimentos Rutherford propuso el **modelo nuclear del átomo** que nos dice:

"En el átomo debe haber una concentración alta de carga positiva, es decir, mucha carga positiva en un volumen muy pequeño, llamado núcleo atómico y los electrones ocupan el espacio que rodea al núcleo girando a su alrededor".

A través de los datos experimentales de las desviaciones de las partículas alfa Rutherford determinó, de forma aproximada, la carga y el diámetro nuclear así como el diámetro de los átomos. Siendo el diámetro del núcleo de los átomos unas diez mil veces menores que el del propio átomo.

Este modelo presentaba dos **inconvenientes** importantes:

- No explica correctamente la estabilidad de los electrones girando alrededor del núcleo, ya que, los electrones al girar poseen aceleración y, en la teoría clásica del Electromagnetismo, se sabía que toda partícula cargada con aceleración emite energía, por lo que el electrón debería ir perdiendo energía y velocidad con lo que chocaría con el núcleo, lo que significa que este sistema atómico no sería estable.
- No explica por qué los átomos de un mismo elemento son idénticos, ya que con la Física Clásica no se podían explicar las configuraciones particulares de las órbitas electrónicas.

En **1913 Moseley determinó la carga nuclear** de los átomos analizando el espectro de rayos-X de los elementos químicos. Los rayos X se producen cuando un electrón muy energético choca con un átomo y le arranca un electrón. Si el electrón es de la capa $n=1$ ó capa K deja un hueco al que cae un electrón de otra capa externa emitiendo un fotón de rayos X. Si el electrón cae desde $n=2$ ó capa L tenemos una línea K_α .

Conocidos los espectros de rayos-X de muchos elementos químicos, representó gráficamente en el eje de ordenadas la raíz cuadrada de la frecuencia emitida de la radiación, del espec-

tro de rayos-X, denominada la línea K_{α} y en el eje de abscisas el número del elemento en la Tabla Periódica.

Se comprueba que existe una regularidad lineal, por lo que Moseley dice:

"Esta regularidad lineal es una prueba de que en cada átomo hay una cantidad fundamental, que se incrementa con regularidad cuando se pasa desde un elemento químico al siguiente. Esta cantidad sólo puede ser la carga sobre el núcleo central".

La medición de la carga nuclear encontrada por Moseley establece una relación sencilla entre la frecuencia de la radiación característica de los rayos-X y la carga nuclear Z que viene dada por: $\sqrt{\nu} = a \cdot Z - b$.

Las constantes a y b no dependen del elemento. Esto le permitió ordenar los elementos desde el ${}_{20}\text{Ca}$ hasta el ${}_{30}\text{Zn}$ por su número atómico. Además, el método de Moseley ayudó a determinar la posición de ciertos elementos que no se habían descubierto y también confirmó el fenómeno conocido como captura-K.

Espectro electromagnético.-

Los átomos en la antigüedad eran objetos conceptuales pero en la física clásica eran considerados sin estructura. En la segunda mitad del siglo XIX se acumuló un rico material empírico de las líneas espectrales emitidas por los átomos en el espectro visible. A esto se unió los rayos-X característicos descubiertos por C. Barkla (premio Nobel de Física en 1917), lo que unido a la clarificación posterior de la naturaleza ondulatoria de esta radiación y su difracción, por Max von Laue (premio Nobel de Física en 1914), también supuso una importante fuente de información sobre la estructura interna de los átomos.

Los rayos-X característicos de Barkla son rayos secundarios, específicos para cada elemento expuesto a la radiación desde tubos de rayos-X, pero independiente de la forma química de las muestras. Karl Manne Siegbahn realizó las medidas de los espectros característicos de rayos-X de todos los elementos y demostró la sistemática, cómo consecutivamente las capas electrónicas son añadidas cuando vamos desde los elementos ligeros a los pesados. Para realizar estos experimentos diseñó espectrómetros de una alta precisión, por los que las diferencias de energía entre capas diferentes, y pudo establecer también reglas para la radiación de las transiciones entre las capas. Recibió el premio Nobel en 1924. Además, ello supuso un cambio radical en el conocimiento de la estructura atómica.

La física clásica considera que el movimiento es continuo y debido tanto a la ganancia como a la pérdida de energía. Entonces la pregunta es ¿por qué los átomos nos envían radiaciones con unas determinadas longitudes de onda?.

El origen de las ideas cuánticas: efecto fotoeléctrico.-

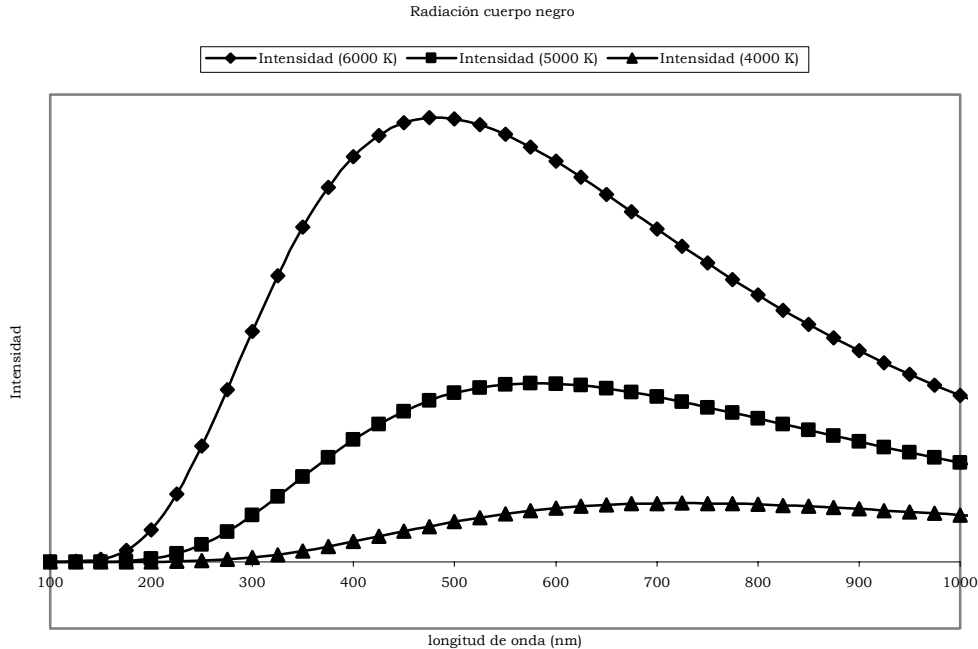
Radiación del cuerpo negro: Wilhelm Wien estudió la radiación del cuerpo-negro desde cuerpos sólidos calientes (los cuales en contraste con la radiación desde átomos en gases, tienen una distribución continua de frecuencias). Usando la electrodinámica clásica, obtuvo una expresión para la distribución de las frecuencias de esta radiación y el cambio de la longitud de onda de intensidad máxima, cuando la temperatura del cuerpo negro cambia (la ley de desplazamiento de Wien se usa para determinar la temperatura del Sol). Fue galardonado con el premio Nobel en 1911.

Sin embargo, Wien no pudo obtener una fórmula que explicase los experimentos para las longitudes de onda corta y larga. El problema no se explicó hasta que **Max Planck** introdujese su idea nueva y radical de que **la energía radiada se puede emitir sólo en quanta**, es decir, en porciones que tienen un valor definido, mayor para las longitudes de onda corta que para las largas (igual a una constante h veces la frecuencia de la radiación). Esto se considera como el nacimiento de la física cuántica. Wien recibió el premio Nobel en Física en 1911 y Planck en 1918 (galardonado en 1919).

Las ideas cuánticas nacieron al interpretar los datos experimentales representados en los siguientes gráficos, en los que en el eje de ordenadas se representa la densidad de energía de radiación de un cuerpo negro, y en el eje de abscisas la frecuencia, o bien, la longitud de onda de la radiación.

Si calentamos un cuerpo este va cambiando de color cuando va aumentando la temperatura y depende de la radiación emitida, empieza en rojo, que es de menor frecuencia, pasando por el blanco hasta el azul, de mayor frecuencia. Gustav Kirchhoff en 1859 asegura que la distribución de radiación en equilibrio es independiente del sistema con el que interacciona la radiación.

Cuando la radiación está en equilibrio con la materia entonces la materia absorbe y emite la misma cantidad de energía para cualquier longitud de onda. En esas condiciones la materia es un cuerpo negro que es un cuerpo ideal que absorbe y emite en todas las frecuencias. Es un proceso de interacción entre ondas electromagnéticas y materia, que es la cavidad que aloja las ondas. Por tanto, Planck considera a la cavidad del cuerpo negro como formada por una colección de osciladores armónicos cargados.



Max Planck, en 1900, descubrió una nueva ley para la distribución de la densidad de energía de radiación de un cuerpo negro. Para explicar los datos experimentales Planck consideró que la radiación emitida por el cuerpo negro se debe a las oscilaciones de los electrones en las partículas que constituyan el cuerpo. Estos electrones oscilan en el átomo como oscilan en una antena para dar las frecuencias de radio. Planck llegó a la conclusión de que había que asumir que la luz puede ser emitida o absorbida por la materia sólo lo hace en múltiplos enteros de la frecuencia, o en múltiplos de una cantidad mínima de energía, la cual ha de tener una determinada frecuencia de radiación, llamado cuanto de energía:

$$\left\{ \rho_{\lambda}(T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda k_B T} - 1} \right\} \left\{ \rho_{\nu}(T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \right\} \quad E = nh\nu = nh \frac{c}{\lambda}$$

Siendo la energía de un oscilador un múltiplo entero n de la constante h llamada "constante de Planck", de valor $6,626 \times 10^{-34}$ Js, y de la frecuencia de la radiación.

Efecto fotoeléctrico: Verificaciones muy importantes que vinieron a dar luz sobre la forma en que se observan los cuanta de energía se deben a Albert Einstein al interpretar el efecto fotoeléctrico (observado por primera vez por Hertz en 1887) con lo que se extendió la teoría de Planck. Einstein recibió el premio Nobel en 1921 y el galardón en 1922. La motivación del premio citó sus otros servicios a la Física teórica.

Experimentos posteriores realizados por James Franck y Gustav Hertz demostraron el inverso del efecto fotoeléctrico (es decir, un electrón que choca sobre un átomo, debe tener una energía mínima específica para producir un cuanto de luz de una energía determinada desde él) y demostraron que la validez general de las expresiones de Planck implican la constante h . Franck y Hertz compartieron el premio en 1925. Por el mismo tiempo, Arthur Compton (que recibió la mitad del premio en 1927) estudió la pérdida de energía de un fotón de rayos-X cuando es desparado sobre partículas materiales, y demostró que los cuanta de rayos-X, cuyas energías son diez mil veces mayores que las de la luz, también obedecen las reglas cuánticas. La otra mitad del premio se le concedió a Charles Wilson, cuyo aparato para observar dispersiones a altas energías se puede usar para verificar las predicciones de Compton.

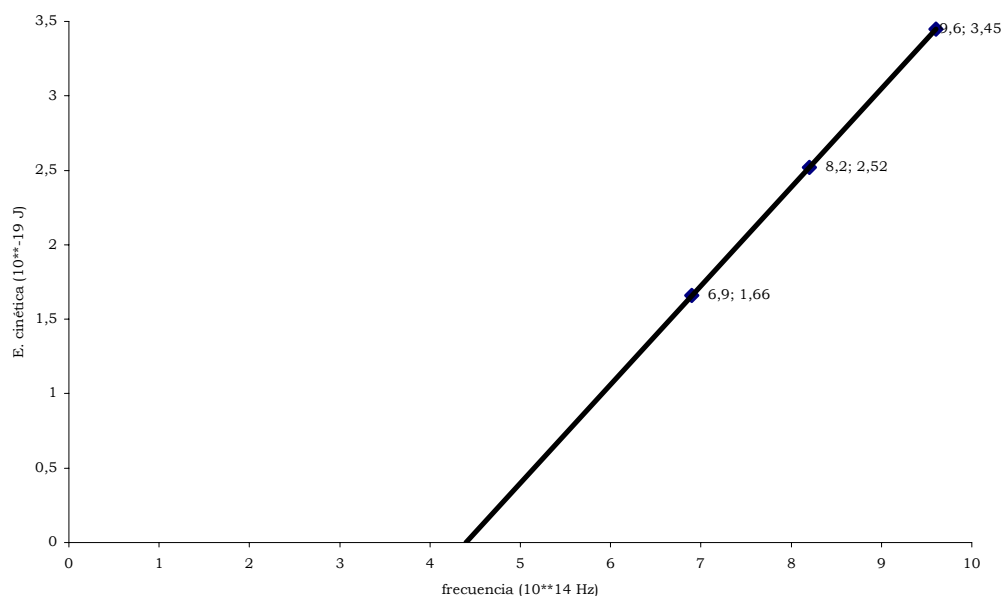
Experimentos del efecto fotoeléctrico: Si la radiación emitida por una lámpara de Hg, en el vacío, se hace incidir sobre una superficie metálica de Na, dicha superficie emite electrones llama-

dos fotoelectrones, y el fenómeno se llama efecto fotoeléctrico. Las radiaciones emitidas por la lámpara de Hg tienen unas determinadas longitudes de onda que son: 185 nm, 254 nm, 313 nm, 365 nm, 436 nm, 546 nm y 579 nm. Si las radiaciones se separan, mediante un prisma, en sus longitudes de onda se observa que las dos de mayor longitud de onda (546 nm y 579 nm) no producen la emisión de fotoelectrones.

Si hacemos la representación gráfica de los datos ponemos en el eje de ordenadas la energía y en el eje de abscisas la frecuencia se obtiene una recta.

Longitud de onda λ	Frecuencia ν	Energía cinética fotoelectrones (KE)
436,0 nm	$6,9 \times 10^{14} \text{ Hz}$	$1,66 \times 10^{-19} \text{ J}$
365,0 nm	$8,2 \times 10^{14} \text{ Hz}$	$2,52 \times 10^{-19} \text{ J}$
313,0 nm	$9,6 \times 10^{14} \text{ Hz}$	$3,45 \times 10^{-19} \text{ J}$

E. cinética fotoelectrones - frecuencia



En el curso de las experiencias se demostraron tres cosas: **1º)** La emisión de fotoelectrones se produce con una longitud de onda de radiación máxima o con una frecuencia de radiación mínima. **2º)** Las energías cinéticas con que salen los fotoelectrones es directamente proporcional a la frecuencia de la radiación incidente. **3º)** Las energías de los fotoelectrones es independiente de la intensidad de la radiación utilizada, es decir, el aumento de la intensidad para una frecuencia determinada da lugar a un aumento en el número de fotoelectrones pero no de su energía. Resultados experimentales

La interpretación teórica de estos resultados la proporcionó **Einstein en 1905** con la teoría de los cuantos de energía o fotones (Lewis en 1926): Considera el efecto fotoeléctrico en términos de un proceso de colisión, en el cual un cuanto de energía $h\nu$ o fotón choca contra la superficie del metal, entonces, una cierta cantidad de energía se invierte en liberar un fotoelectrón del metal realizando un trabajo (W) y el exceso de energía aparece en forma de energía cinética (E_c) del fotoelectrón. Siendo

$$E_{\text{fotón}} = h\nu = W + E_{c(\text{fotoelectrón})}$$

Esta relación nos dice que la *energía electromagnética está cuantizada*. Esto significa que la energía no se transmite de forma continua sino que se transmite por cuantos o cantidades definidas de energía llamados fotones.

Si en la ecuación anterior despejamos la energía cinética de los fotoelectrones y consideramos que el trabajo mínimo para arrancar un fotoelectrón es $W = h\nu_0$ obtenemos la *ecuación*

$$E_{c(\text{fotoelectrón})} = h\nu - W = h\nu - h\nu_0$$

Que es la *ecuación de una recta* donde **h** es la *pendiente de la recta de los datos experimentales*. Al calcular h mediante los datos del efecto fotoeléctrico coincide con el valor obtenido por Planck utilizando la radiación del cuerpo negro. Por lo que la cuantización de la

Planck utilizando la radiación del cuerpo negro. Por lo que la cuantización de la energía se comprueba en dos experimentos distintos.

Espectro del átomo de hidrógeno.-

El espectro del átomo de hidrógeno se obtiene al dispersar el conjunto de radiaciones energéticas emitidas por el hidrógeno. El resultado de la dispersión es la separación de las radiaciones en sus de distintas frecuencias.

Experimento y observación del espectro del átomo de hidrógeno: En un tubo de vidrio cerrado que contiene gas hidrógeno a una presión muy baja, realizamos una descarga eléctrica. La radiación energética que se produce, en todas direcciones, se colima, es decir, se obtiene un haz de rayos paralelos, y la pasamos por un prisma con lo que se descompone en sus frecuencias visibles constituyentes. Las radiaciones separadas en sus distintas frecuencias o longitudes de onda en la zona visible del espectro (desde 400 nm hasta 700 nm) corresponden a 656,5 nm; 486,3 nm; 434,2 nm y 410 nm.

La observación experimental del espectro del hidrógeno pone de manifiesto que la energía emitida por éste no es continua sino que está constituido por una serie de líneas o rayas espectrales a una determinada longitud de onda o frecuencia. Balmer encontró en 1885 que estas líneas obtenidas en la zona visible se relacionaban mediante la siguiente expresión matemática:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = 109.677,57 \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right] \text{cm}^{-1} \quad (n = 3, 4, \dots)$$

Posteriormente, fueron descubiertas otras series de líneas en las zonas ultravioleta del espectro y en la infrarroja. El **espectroscopista Rydberg** generalizó la ecuación de Balmer comprobando que todas las líneas del espectro se relacionaban por la ecuación:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \quad (n_2 > n_1)$$

Si $n_1 = 1$ se conoce como serie de *Lyman* comprendida en la zona ultravioleta desde 70 nm a 130 nm. Si $n_1 = 2$ se conoce como serie de *Balmer* (zona visible desde 400 nm hasta 700 nm). Si $n_1 = 3$ se conoce como serie de *Paschen* (zona infrarroja superior a 900 nm). Si $n_1 = 4$ se conoce como serie de *Brackett* y si $n_1 = 5$ se conoce como serie de *Pfund*.

$$\text{Lyman} \quad (91,2 \text{ nm} < \lambda < 121,6 \text{ nm})_{\text{uv}} \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \quad (n_2 > 1)$$

$$\text{Balmer} \quad (364,7 \text{ nm} < \lambda < 656,5 \text{ nm})_{\text{visible}} \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \quad (n_2 > 2)$$

$$\text{Paschen} \quad (820,6 \text{ nm} < \lambda < 1876,0 \text{ nm})_{\text{IR}} \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left[\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \quad (n_2 > 3)$$

$$\text{Brackett} \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left[\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \quad (n_2 > 4)$$

$$\text{Pfund} \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left[\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \quad (n_2 > 5)$$

El espectro atómico del Hidrógeno es algo característico de ese átomo por lo que es razonable pensar que depende de la distribución electrónica en el átomo. Por tanto, sería muy importante el poder interpretar las líneas del espectro de emisión de los átomos para conocer su relación con la estructura electrónica. El espectro del átomo de Hidrógeno no se podía explicar con la teoría clásica de la radiación.

Sistemas mono-electrónicos. El modelo atómico de Bohr.-

En 1913 Niels Bohr propone el primer modelo cuántico del átomo de hidrógeno. En este modelo se **soluciona el problema** de la *radiación electrónica* al estar el electrón girando y **se interpreta** el hecho experimental del *espectro del átomo de hidrógeno*, es decir, el por qué los átomos emiten o absorben luz a unas determinadas frecuencias o longitudes de onda. **El modelo se puede resumir en tres postulados:**

- 1) El electrón gira alrededor del núcleo describiendo órbitas circulares estacionarias de momento angular constante por estar sometido a una fuerza central.

- 2) Las únicas órbitas que son estables o estacionarias son aquellas en las que se cumple que el momento angular del electrón, L , es un múltiplo de la constante de Planck h dividido por 2π :

$$L = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar.$$

- 3) Si un electrón pasa de un estado estacionario superior a otro inferior emite un fotón y si lo hace de un estado estacionario inferior a otro superior absorbe un fotón, siendo la ecuación:
 $\Delta E = E_f - E_i = \pm h\nu.$

Análisis del primer postulado: En el primer postulado **el electrón** en su *movimiento circular* alrededor del núcleo está sometido a la fuerza eléctrica de atracción debida al núcleo y puede girar en cualquier **radio**, también puede tener cualquier valor del **momento angular** y por tanto cualquier valor de la **energía**. Es decir, no hay restricciones en esas magnitudes.

La relación entre estas magnitudes viene dada por las ecuaciones:

$$\left\{ \begin{array}{l} F_{\text{eléctrica}} = K_e \frac{Ze^2}{r^2} = m_e a_{\text{centrípeta}} = m_e \frac{v^2}{r} \\ L = r \times m_e v \\ L^2 = r^2 \times (m_e)^2 v^2 = r^2 \times m_e K_e \frac{Ze^2}{r} = r \times m_e K_e Ze^2 \end{array} \right\} \quad m_e v^2 = K_e \frac{Ze^2}{r} \quad r = \frac{L^2}{m_e K_e Ze^2}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} E = E_c + E_p = \frac{1}{2} m_e v^2 - K_e \frac{Ze^2}{r} \\ E = \frac{1}{2} K_e \frac{Ze^2}{r} - K_e \frac{Ze^2}{r} = -\frac{1}{2} K_e \frac{Ze^2}{r} \end{array} \right\} \quad E = -\frac{1}{2} K_e \frac{Ze^2}{r} = -\frac{1}{2} K_e^2 \frac{Z^2 e^4 m_e}{L^2}$$

Análisis del segundo postulado: En el segundo postulado se introduce la cuantización del momento angular L del electrón y, por tanto, la cuantización de la energía del electrón.

$$\left\{ \begin{array}{l} L = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar \\ r = \frac{L^2}{m_e K_e Ze^2} = \frac{n^2 \hbar^2}{m_e K_e Ze^2} \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{l} r = \frac{n^2 \times (1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Js})^2}{9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \times 9 \cdot 10^9 \frac{\text{Nm}^2}{\text{C}^2} \times (1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C})^2} \\ r = n^2 \times 0,53 \cdot 10^{-10} \text{ m} \end{array} \right.$$

$$E = -\frac{1}{2} K_e \frac{Ze^2}{r} = -\frac{1}{2} K_e^2 \frac{Z^2 e^4 m_e}{n^2 \hbar^2}$$

$$E = -\frac{1}{2} \times 9 \cdot 10^9 \frac{\text{Nm}^2}{\text{C}^2} \times \frac{(1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C})^2}{n^2 \times 0,53 \cdot 10^{-10} \text{ m}} = -\frac{2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{n^2} = -\frac{2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{n^2} \times \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{eV}}}{1,6 \cdot 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{eV}}} = -\frac{13,6 \text{ eV}}{n^2}$$

El radio de la primera órbita del electrón, para $n = 1$, será de $0,53 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ó 53 pm . Siendo la energía de $-13,6 \text{ eV}$.

Análisis del tercer postulado: Si un electrón salta de un estado estacionario inferior E_1 a otro superior E_2 absorbe un fotón. Y si salta de un estado estacionario superior E_2 a otro inferior E_1 emite un fotón

$$\{\Delta E = E_2 - E_1 = +h\nu\} \quad \{\Delta E = E_1 - E_2 = -h\nu\}$$

Con el tercer postulado se podía explicar la ecuación que relaciona las líneas del espectro del átomo de hidrógeno. Así cada línea del espectro significa el salto del electrón desde una órbita a otra. Por ejemplo, si el electrón salta de la 2ª órbita a la 1ª, es decir, del estado n_2 al estado n_1 emite un fotón:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = -h\nu \quad \left\{ E = -\frac{2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{n^2} = -\frac{13,6 \text{ eV}}{n^2} \right\}$$

$$\Delta E = -\frac{2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{n_1^2} + \frac{2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{n_2^2} = -2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J} \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] = -h\nu = -h \frac{c}{\lambda} = -hc\tilde{\nu}$$

$$\left\{ \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{hc} \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] = 109737,31 \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \text{ cm}^{-1} \right\} \quad \tilde{\nu} = R_H \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \text{ cm}^{-1}$$

Las **aportaciones** del *modelo atómico de Bohr* fueron las siguientes:

1. Aplica por primera vez el fenómeno de la *cuantización* del momento angular del electrón y a la energía del electrón en su órbita.
2. Explica con gran detalle los **resultados experimentales del espectro del átomo de Hidrógeno**. En primer lugar, **obtiene teóricamente la constante de Rydberg, R_H** , que es un resultado experimental. En segundo lugar, **interpreta las líneas del espectro como saltos del electrón desde una órbita a otra**.
3. Propone una explicación de la clasificación de los elementos químicos en la Tabla Periódica. En la tabla periódica los elementos químicos se clasifican en grupos por tener propiedades químicas semejantes. Esto se explica por las órbitas electrónicas y las propiedades químicas de un elemento químico están determinadas fundamentalmente por el número de electrones en su órbita más externa.

Los **fallos** del modelo atómico de Bohr se pueden resumir en:

1. No explica los fundamentos físicos para considerar que el momento angular del electrón en la órbita está cuantizado.
2. No explica correctamente los espectros de los átomos polielectrónicos.
3. No predice las intensidades de las líneas espectrales.

Descubrimiento de las partículas nucleares: protón y neutrón.- En **1919** se realizaron dos importantes descubrimientos

- Aston construye el espectrómetro de masas lo que permitió determinar con gran exactitud las masas atómicas y permitió conocer la existencia de los **isótopos**.
- Rutherford descubrió, al bombardear con partículas α el núcleo de Nitrógeno, su escisión acompañada por el escape de una partícula de masa $1836,1 \cdot m_e$ (igual a la del núcleo del isótopo más ligero del hidrógeno) y de carga la misma que la del electrón pero positiva (+e). Siendo la reacción: $^{14}\text{N} + ^4\text{He} \rightarrow [^{18}\text{F}] \rightarrow ^1\text{H} + ^{17}\text{O}$.

El experimento fue repetido con otros materiales y, en todos los casos, el núcleo de estos materiales emitía núcleos de ^1H cuando eran bombardeados con partículas alfa rápidas. Así quedó probado que **el núcleo de los átomos contiene el núcleo de ^1H más sencillo y se llamó protón**.

En **1930** continuando los experimentos de Rutherford, Bothe y Becker descubrieron que cuando bombardeaban con partículas alfa algunos elementos ligeros (Be, B) se produce una radiación muy penetrante. Esta radiación no estaba compuesta de partículas cargadas, ya que no le afectaban los campos eléctricos o magnéticos y pensaron que era una radiación de alta energía. En **1932 Chadwick** demostró que se emiten partículas neutras que tienen una masa parecida a la de los protones. Esas partículas neutras se llamaron **neutrones** y el proceso es: $^9\text{Be} + ^4\text{He} \rightarrow [^{13}\text{C}] \rightarrow ^{12}\text{C} + ^1_0\text{n}$. **Chadwick** usó las leyes de conservación de la energía y del momento lineal para analizar los resultados experimentales de choque de partículas alfa sobre Be, la radiación saliente la dirigió hacia una cámara de ionización, la cual fue alternativamente llenada con Hidrógeno y Nitrógeno. El análisis de la colisión de la radiación entrante en la cámara con los núcleos de H y de N le llevó a la conclusión que eran partículas de masa parecida a la del protón pero sin carga, que les llamó **neutrones**. El neutrón tiene una masa $1838,6$ veces la masa del electrón y es más pesado que el protón. Las medidas de su espín y momento magnético indican que como el protón y el electrón tienen un espín $\frac{1}{2}\hbar$ mientras su momento magnético es negativo (el momento magnético del neutrón es de $1,9131$ magnetones nucleares) y menor en 936 veces que el momento magnético del electrón.

Al poco tiempo del descubrimiento del neutrón **Heisenberg estableció el modelo protón-neutrón como estructura de los núcleos**. En este modelo todos los núcleos poseen dos tipos de partículas llamadas **nucleones** que son los protones y los neutrones. Hoy se conocen más de 2000 núcleos entre naturales y artificiales. Los núcleos difieren en el número de protones y neutrones. Un núcleo es un conglomerado de protones y neutrones ocupando una pequeña región del átomo. Se representa de la siguiente forma: ^A_ZX . El número A es el número de nucleones o número másico, Z es el número de protones y la diferencia $(A-Z)=N$ es el número de neutrones.

Núcleos **isótopos** son los que tienen igual número de protones Z, núcleos **isobaros** los que tienen igual número de nucleones A y núcleos **isotonos** los que tienen igual número de neutrones.

Dualidad onda-corpúsculo. Principio de incertidumbre.- En 1924 Louis de Broglie sugirió que *"de la misma forma que la luz tiene una doble naturaleza onda-corpúsculo, en determinadas circunstancias, las **partículas** podrán manifestar un comportamiento ondulatorio"*.

La **luz** se comporta como una **onda** ya que tiene las propiedades de las ondas: difracción, reflexión, refracción, interferencia. Además, se comporta como una **partícula** como se comprueba en el efecto fotoeléctrico y en el efecto Compton. **Para un fotón:**

1. La energía de un fotón viene dada por la ecuación de Planck: $E = h\nu$
2. La relación entre la *masa* y la *energía* para cualquier partícula viene dada por la ecuación de la teoría de la relatividad: $E^2 = (pc)^2 + (m_0c^2)^2$ {Fotón: $E_{(m_0=0)} = pc$ }.
3. Igualando las dos expresiones de la energía $\left\{ E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = pc \right\}$ $\frac{h}{\lambda} = p$

El paso trascendental que dio Louis de Broglie consistió en ampliar la ecuación **para cualquier partícula** de masa m y que se mueva con una velocidad v :

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

Un **electrón**, de masa $9,1 \times 10^{-31}$ kg, con una velocidad $1,12 \times 10^8$ m/s tendría una **onda de materia** asociada, de longitud de onda $6,5 \times 10^{-12}$ m = 6,5 pm.

El carácter ondulatorio de los electrones fue **observado en 1927** por los americanos Davisson y Germer e independientemente por G.P. Thomson en 1926. Ellos demostraron que los electrones se difractan a través de una estructura cristalina de Ni y, el análisis de las figuras de difracción, permitió determinar la longitud de onda asociada a los electrones que era totalmente coincidente con la obtenida por la ecuación de De Broglie.

La hipótesis de De Broglie proporcionó la primera **racionalización del 2º postulado del modelo atómico de Bohr**: $L = n\hbar$. La existencia de sólo ciertas órbitas electrónicas puede explicarse considerando que son órbitas, de radio r , que contienen un número entero de longitudes de onda de De Broglie: $2\pi r = n\lambda$.

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \\ 2\pi r = n\lambda \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} 2\pi r = n \frac{h}{mv} \\ L = n\hbar \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} r \times mv = n \frac{h}{2\pi} \\ L = n\hbar \end{array} \right\}$$

Principio de incertidumbre: Enunciado por Heisenberg en 1927: *"Es imposible conocer con exactitud y a un mismo tiempo la posición y el momento lineal de una partícula, de tal forma que si conocemos con exactitud la posición tendremos una gran incertidumbre en su momento lineal y si conocemos con exactitud su momento lineal tendremos una gran incertidumbre en conocer su posición"*. Siendo el producto de las incertidumbres

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

El principio es una consecuencia de la doble naturaleza de la materia. Sus repercusiones en los modelos atómicos son muy importantes, ya que para conocer la trayectoria del electrón, con precisión, hemos de conocer con gran precisión sus posiciones y sus velocidades, lo que ya no es posible.

- Si se quiere determinar la **posición de un electrón** dentro de un intervalo Δx debemos utilizar un aparato con una resolución espacial menor que Δx . Una forma de conseguir esta resolución es usar una luz con una longitud de onda $\lambda = \Delta x$, y los fotones han de tener un momento lineal $p = \frac{h}{\lambda}$.
- Mientras mayor sea el momento lineal del fotón menor será su longitud de onda y mayor su frecuencia $p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{c}$. Y, mientras menor sea el momento lineal mayor será su longitud de onda y menor su frecuencia.
- Si queremos determinar con la mayor precisión posible la **posición de un electrón**, usaríamos fotones con el momento lineal mayor posible, para que al tener longitudes de onda muy pequeñas sea posible distinguir donde se encuentra el electrón.

- Sin embargo, al utilizar fotones de alto momento lineal, al chocar con el electrón lo perturba violentamente y tendríamos una gran incertidumbre en determinar su velocidad y su momento lineal.
- Si tenemos incertidumbre en determinar su momento lineal trae como consecuencia que no podríamos determinar su trayectoria, ya que para conocer la trayectoria con precisión hemos de conocer con gran precisión las posiciones y las velocidades.

El modelo mecánico-cuántico. Orbitales hidrogenoides. Números cuánticos

El modelo mecánico-cuántico del átomo de hidrógeno toma como principios básicos la dualidad onda-corpúsculo y el principio de incertidumbre.

La importancia del principio de incertidumbre en la descripción de la estructura electrónica de los átomos y, por tanto, de la química, es que el modelo atómico de Bohr en el que se representa al electrón viajando en una órbita determinada no es válido. Un electrón en una órbita definida tendrá una posición definida y una velocidad en cada instante, lo que está prohibido por el principio de incertidumbre.

En **mecánica cuántica** no se habla de posiciones exactas del electrón sino de la **probabilidad** de que el electrón esté en una posición dada. Por ejemplo, si decimos que la probabilidad de encontrar un electrón en una zona próxima al núcleo es 0,01 significa que en 100 observaciones del átomo el electrón estará próximo al núcleo en una ocasión.

La expresión matemática que nos expresa donde probablemente podemos encontrar un electrón se llama la **función de onda** Ψ (letra griega psi). Esta función de onda tiene valores grandes en algunas regiones y pequeños en otras, parecidos a la altura de una onda en el agua.

La **interpretación de la función de onda** fue propuesta por Born: "*La probabilidad de encontrar un electrón en una posición dada es proporcional al cuadrado de la función de onda, Ψ^2 , en esa posición*". Por ejemplo, si $\Psi = 0,1$ en un punto y $\Psi = -0,2$ en otro punto, el cuadrado de la función de onda es 0,01 y 0,04; lo que significa que en el segundo punto hay una probabilidad de encontrar al electrón cuatro veces mayor.

La **función de onda de un electrón** en un átomo se llama un **orbital atómico** que lo podemos definir como **una región del espacio en la que hay una probabilidad alta de encontrar al electrón**. Un átomo de hidrógeno tiene un número infinito de orbitales atómicos diferentes. Cada uno de ellos corresponde a diferentes regiones del espacio. Dependiendo del orbital que ocupe el electrón el átomo tendrá una **energía** y cuando el electrón experimente una **transición** desde un orbital a otro, el cambio de energía se manifiesta emitiendo un fotón, como en el modelo de Bohr.

Orbitales atómicos del hidrógeno: La ecuación por la que se obtienen los orbitales atómicos del hidrógeno la obtuvo en 1926 Schrödinger. Cuando solucionó la ecuación, conocida con su nombre, Schrödinger encontró por *deducción* que:

1. Algunos **orbitales atómicos** pueden existir sólo con determinadas energías. Mientras Bohr *asume* que sólo existen determinadas órbitas.
2. La **energía del átomo** está **cuantizada** y los electrones sólo pueden tener determinados valores de energía. Por una extraordinaria coincidencia los niveles de energía permitidos calculados desde la ecuación de Schrödinger son los mismos que los obtenidos por Bohr. Sin embargo, el modelo de Schrödinger se puede extender a los átomos poli-electrónicos.
3. Cada **orbital atómico** se identifica por tres **números cuánticos**: "*un número cuántico es un número que determina el estado de un electrón y especifica el valor de una propiedad*".
4. Los números cuánticos son: el número cuántico principal **n**, el número cuántico azimutal **l** y el número cuántico magnético **m_l**.

Número cuántico principal n:

Determina la **energía** de un electrón en un átomo de hidrógeno exactamente igual que en el modelo de Bohr y puede tomar los valores 1, 2, 3, 4, ... hasta el infinito.

$$E = -\frac{1}{2} K_e \frac{Ze^2}{r} = -\frac{1}{2} K_e^2 \frac{Z^2 e^4 m_e}{n^2 \hbar^2}$$

Para $n = 1$ hay sólo un orbital, para $n = 2$ hay cuatro orbitales y en general **hay n^2 orbitales para cada valor de n**. Todos los orbitales con el mismo valor de n están en la misma **capa del átomo**. Los cuatro orbitales con $n = 2$ pertenecen a la misma capa, los nueve orbitales con $n = 3$ pertenecen a otra capa, y así sucesivamente.

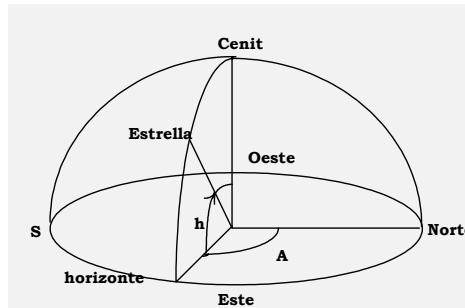
El **número cuántico principal n** también **nos determina la distancia promedio** del electrón al núcleo. Hay que recordar que no podemos determinar la posición del electrón, pero podemos hablar de la distancia promedio desde el núcleo. El hecho importante es que la distancia promedio de un electrón al núcleo se incrementa cuando lo hace n. Así, cuando el electrón está en un orbital de la capa de energía menor (n = 1) su distancia promedio desde el núcleo es menor que cuando ocupa cualquiera de los orbitales de la capa con n = 2.

Número cuántico acimutal o del momento angular l:

Especifica la magnitud del *momento angular L del electrón* mediante la siguiente expresión y, además, es un índice que agrupa los orbitales de una capa en diferentes series llamadas **subcapas**.

$$|L| = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar$$

Para localizar un objeto en el Universo necesitamos sólo sus direcciones y no sus distancias. Podemos imaginar que todos los objetos están localizados en la esfera celestial y **necesitamos dos coordenadas**. El más sencillo se basa en la observación del horizonte, el sistema coordenado **altitud-acimut**, considera el ángulo acimut A definido a lo largo del horizonte y el ángulo altitud h por encima del horizonte.



Todos los orbitales de una capa que tienen el mismo valor de l pertenecen a la misma subcapa. Para una capa de número cuántico principal n, el número cuántico azimutal l puede tener los valores 0, 1, ..., hasta (n-1), dando n valores en total. Este rango de valores para l significa que hay sólo una subcapa de la capa n = 1 con valor l = 0, dos subcapas de la capa n = 2 de valores l = 0 y l = 1, y así sucesivamente. Las subcapas se denominan por letras usando la siguiente correspondencia: con l = 0 se llama s (sharp), con l = 1 se llama p (principal), con l = 2 se llama d (difusa), con l = 3 se llama f (fundamental),...

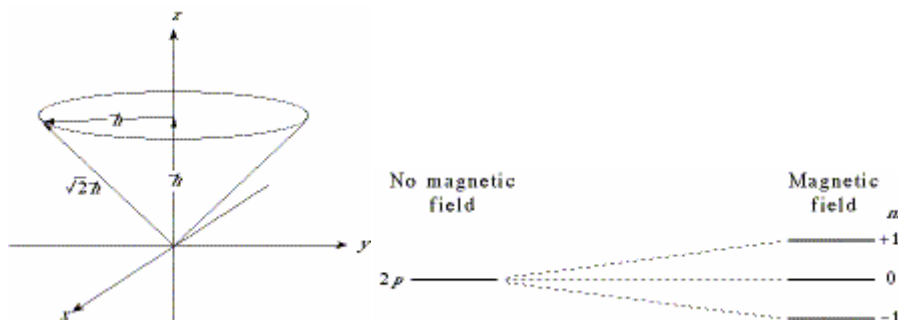
Número cuántico magnético ml:

Especifica la *componente z del momento angular orbital* de un electrón a través de la expresión y el orbital individual en una subcapa. $L_z = m_l \hbar$

Una subcapa con el número cuántico azimutal l posee (2l+1) orbitales individuales, cada orbital corresponde a uno de los valores permitidos de ml que son 0, ±1, ±2, ..., ±l. Por ejemplo, los orbitales que hay en la subcapa p, de cualquier capa y que tienen de número cuántico azimutal l=1, son tres y tienen de número cuántico magnético 0, +1, -1. Que se denominan pz, px y py.

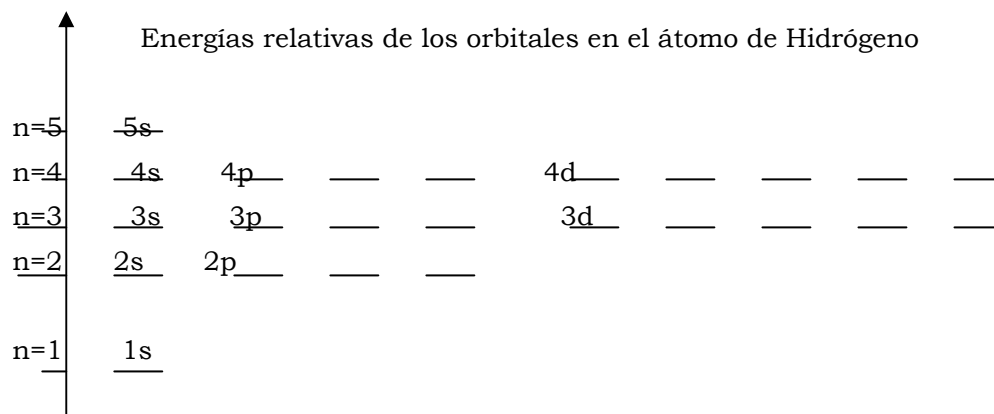
El número cuántico ml se llama magnético porque la energía del átomo de hidrógeno en un campo magnético depende de ml. En ausencia del campo magnético, cada nivel de energía está degenerado 2l+1 veces. En presencia de un campo magnético, estos niveles se separan, y las energías dependen del valor particular de m (efecto Zeeman). Por ejemplo, si l = 1 tenemos que

$$\{|L| = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar\} \quad \{|L| = \sqrt{2} \cdot \hbar\} \quad \{L_z = 0, \pm\hbar\}, \text{ y los valores de } m = 0; \pm 1.$$



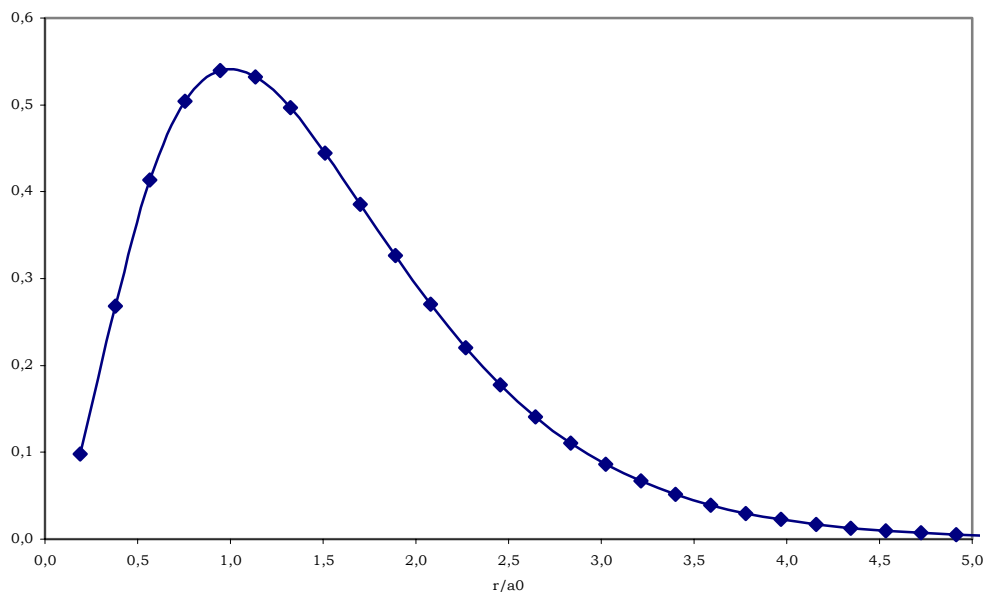
La relación entre capas, subcapas y orbitales viene dada por la tabla siguiente:

Capa, n	1	2			3									
Subcapa, l	0	0	1		0	1			2					
m_l	0	0	-1	0	1	0	-1	0	1	-2	-1	0	1	2
orbitales	1s	2s	2p _x ; 2p _y ; 2p _z			3s	3p _x ; 3p _y ; 3p _z			3d _{xy} ; 3d _{xz} ; 3d _{yz} ; 3d _{z²} ; 3d _(x²-y²)				

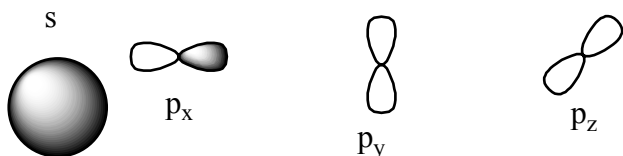


Orbitales s: El orbital de menor energía en el átomo de H es el orbital 1s. Todos los orbitales s son esféricos. Es decir, la probabilidad de encontrar el electrón a una distancia desde el núcleo es la misma en todas direcciones. La superficie de la esfera que dibuja el orbital s nos da el 90% de probabilidad de encontrar el electrón en su interior. Para el átomo de H la superficie tiene de radio 140 pm. El orbital 2s tiene un nodo esférico y el 3s tiene dos.

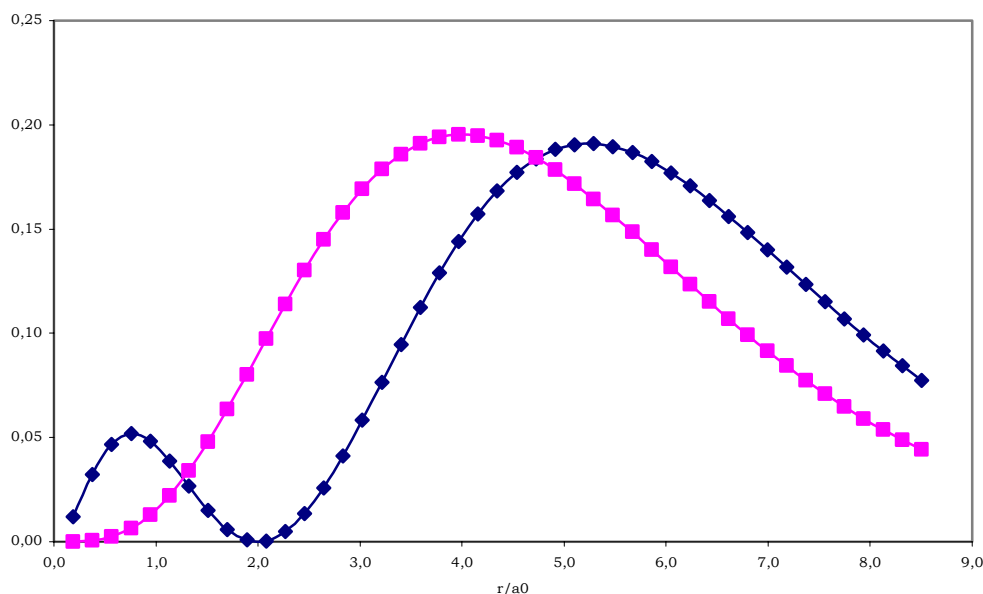
Distribución radial del orbital 1s



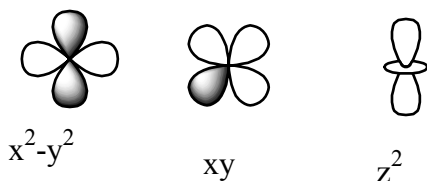
Orbitales p: Hay tres orbitales con $l=1$ ($m_l=0, \pm 1$) en las capas $n \geq 2$ que se llaman orbitales p. Si $n=2$ y $l=1$ hay tres orbitales 2p, que son de la misma forma, cada uno tiene dos elipsoides distorsionados y separados (no esferas tangentes) y los tres son perpendiculares entre si. Se nombran con el subíndice del eje p_z , p_x y p_y . Un electrón en un orbital p_x es más probable que se encuentre próximo al eje x. Un orbital p tiene un plano nodal que pasa a través del núcleo, un plano sobre el que nunca se encontrará el electrón.



Distribución radial de los orbitales 2s y 2p



Orbitales d: Hay cinco orbitales con $l = 2$ ($m_l = 0, \pm 1, \pm 2$) en las capas $n \geq 3$. El orbital $3d_z^2$ tiene dos conos nodales. El orbital $3d_{x^2-y^2}$ tiene dos planos nodales. Los otros tres orbitales ($3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$) tienen la misma forma que el anterior $3d_{x^2-y^2}$ pero sus orientaciones diferentes. El $3d_{xy}$ tiene sus lóbulos dirigidos entre los ejes x y y y se obtiene rotando un ángulo de 45° el orbital $3d_{x^2-y^2}$.



Espín del electrón:

Un análisis detallado del espectro del átomo de hidrógeno revela que las líneas espectrales no tienen exactamente las frecuencias predichas por los cálculos de la ecuación de Schrödinger. Otro hecho importante, que no se explicaba mediante la ecuación de **Schrödinger**, es el doblete de la línea amarilla en el espectro atómico del sodio. La ecuación predice una línea alrededor de 590 nm mientras las observadas son dos líneas a 589,59 nm y 588,99 nm. Estas observaciones las explicaron en 1925 los físicos Uhlenbeck y Goudmism que propusieron que el electrón se comporta como una pequeña esfera rotando sobre su eje. Esta propiedad se llama **espín** del electrón. Las componentes del momento angular de espín sobre el eje z son $\frac{1}{2}\hbar$. Estas cantidades sugieren introducir un cuarto número cuántico para el electrón. Este cuarto número cuántico representa la componente z del momento angular de espín del electrón y se llama **número cuántico de espín m_s** que puede tomar dos valores $\pm\frac{1}{2}$ en unidades atómicas.

En los primeros años de la década 1930 el físico inglés Paul Dirac desarrolló una extensión relativista de la mecánica cuántica y uno de sus grandes éxitos es que el espín surgió de una forma perfectamente natural.

Breve introducción a los átomos poli-electrónicos.-

El átomo de hidrógeno está constituido por dos partículas, un protón y un electrón, la ecuación de Schrödinger se resuelve completamente y la función de onda electrónica Ψ se calcula exactamente. Sin embargo, para los átomos poli-electrónicos, constituidos por tres o más partículas, la ecuación de Schrödinger no se puede resolver y la función de onda electrónica no se puede calcular exactamente. Actualmente, se utilizan *métodos aproximados* que dan muy buenos resultados al contrastarlos con los *resultados experimentales*, el mejor es el método Hartree-Fock.

Una representación de los átomos polieletrónicos es considerar que **los electrones ocupan orbitales** como en el átomo de hidrógeno pero **con diferentes energías**. Los **núcleos** de los

átomos poli-electrónicos tiene una carga mayor y *atraen a los electrones con más fuerza* y hace que **disminuya la energía**. Sin embargo, existen *repulsiones entre los electrones* que contribuye a **aumentar su energía**.

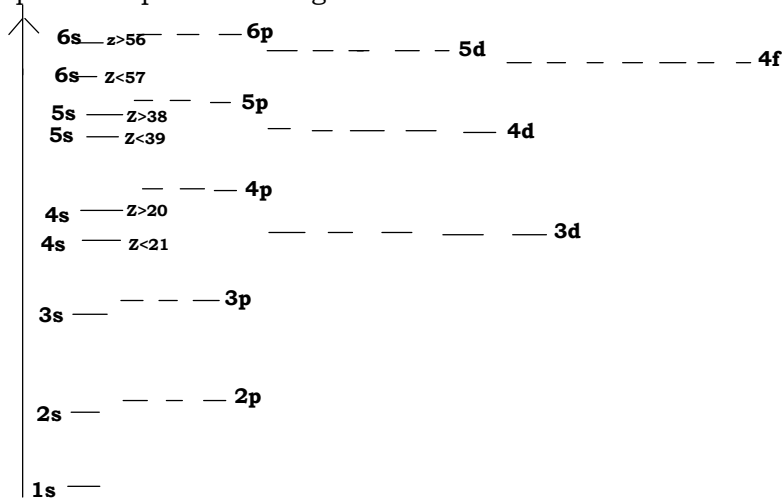
Carga nuclear efectiva: En el átomo de hidrógeno la energía de los orbitales depende del número cuántico principal y los orbitales de la misma capa (s,p,d) tienen la misma energía.

En los átomos poli-electrónicos *las repulsiones entre los electrones tienen como consecuencia la variación de las energías de los orbitales de las subcapas de una capa*, así **para una misma capa la energía de la subcapa p es mayor que la energía de la subcapa s**. Los orbitales de una subcapa tienen las mismas energías. La diferencia en energía de las subcapas de una misma capa **se debe a las formas de los orbitales**. Hay dos factores a tener en cuenta:

1. Un electrón s puede encontrarse más próximo al núcleo que un electrón p. Un electrón s **penetra** más hacia el núcleo que un electrón p.
2. Cada electrón en el átomo es repelido por los otros electrones y se encuentra menos unido al núcleo que en el caso de que no existiesen los otros electrones. Decimos que en el átomo cada electrón es **apantallado** (protegido), de la atracción total del núcleo, por los otros electrones y que la **carga nuclear efectiva** es menor que la carga real.

Las **energías de los orbitales** obtenidas para los átomos neutros, en sus **estados fundamentales** o de menor energía nos indica que:

1. La energía de un orbital cambia cuando cambia el número atómico Z. Así, **cuando aumenta Z la energía orbital disminuye** debido al aumento de atracción entre el núcleo y los electrones. Esta disminución de energía es más rápida para los orbitales internos, los cuales son menos apantallados o protegidos desde el núcleo.
2. Para **Z>1**, los orbitales con el mismo valor de n pero diferente valor de l tienen diferentes energías. Así, para n=3 las energías de los orbitales son $E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$. La separación de estos niveles de energía, que están degenerados en el átomo de hidrógeno, se debe a las repulsiones interelectrónicas.
3. Las **energías relativas** de ciertos orbitales **cambian** cuando lo hace Z. Así en el H(Z=1) los orbitales $E_{3d} < E_{4s}$. Sin embargo, desde Z=7(N) hasta Z=20(Ca) $E_{3d} > E_{4s}$. Para valores mayores de Z, desde Z=21(Sc) $E_{3d} < E_{4s}$. Esto, se explica porque el orbital 4s es más penetrante en el núcleo, que los orbitales 4p y 3d, lo que hace que disminuya su energía para algunos valores de Z. En Z=21(Sc) se produce una repentina bajada en la energía del orbital 3d debido a que los electrones 3d no se apantallan muy bien.
4. Aunque a partir del Sc $E_{3d} < E_{4s}$ podríamos preguntarnos por qué el ${}_{23}\text{V}$ tiene la configuración externa $\dots 3d^3 4s^2$ en lugar de la $\dots 3d^5$. La explicación es la siguiente: aunque es cierto que la configuración $3d^5$ tiene una suma menor de energía orbital que la configuración $3d^3 4s^2$, la energía de un átomo no se obtiene sólo por la suma de las energías orbitales de los electrones. La energía total de un átomo se obtiene sumando las energías de los orbitales y, a esta suma, le restamos la suma de las energías promedio de repulsión interelectrónicas. Esto es lo que hace que una configuración sea más o menos estable.



Energías relativas de los orbitales en las subcapas y capas

La separación energética entre los orbitales ns y np es mucho menor que entre los orbitales np y nd, dando el familiar octeto estable $ns^2 np^6$. El concepto de orbital es la base de muchos

análisis cualitativos de la química de los átomos de las moléculas. Sin embargo, el uso de los orbitales es una aproximación.

Principio de exclusión de Pauli: La energía menor de un átomo no se obtiene colocando todos los electrones en el orbital de menor energía 1s. Esta configuración está prohibida por un principio fundamental de la naturaleza descubierto por Pauli en 1925: "No puede haber más de dos electrones en un orbital y si hay dos electrones en un orbital sus espines deben ser distintos". Los espines de los electrones en un mismo orbital deben estar apareados $\uparrow\downarrow$. Como un orbital atómico se designa con tres números cuánticos (n, l y m) y los dos estados de espín se especifican con el tercer número cuántico m_s , otra forma de expresar el principio para **átomos** es: "No pueden tener los mismos números cuánticos dos electrones en un átomo".

El principio de Pauli es una consecuencia del principio de incertidumbre, ya que para que dos electrones puedan estar en un mismo orbital y se puedan distinguir han de tener número cuántico de espín distinto. Es decir, dos electrones con el mismo espín tienen una probabilidad cero de encontrarse en el mismo orbital.

Regla de Hund: Es una regla empírica formulada por Hund para determinar el estado electrónico más estable o de menor energía: "El estado electrónico con mayor valor de momento angular electrónico total S es el más estable (menor energía) y la estabilidad decrece cuando decrece S".

El momento angular electrónico de espín total (S) es la suma de los momentos angular de espín de cada electrón. Es una regla empírica y no un principio ya que hay casos en los que no se cumple, como en el Ti y sobre todo en las configuraciones excitadas. Por ejemplo, el carbono tiene la configuración electrónica $C=1s^2 2s^2 2p^2$ que puede tener tres términos:

$$1s^2 2s^2 p_x^2 \quad (S = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0)$$

$$1s^2 2s^2 p_x^1 p_y^1 \quad (S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1)$$

$$1s^2 2s^2 p_x^1 p_y^1 \quad (S = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0)$$

Explicación: los electrones con el mismo espín tienden a permanecer lo más alejados posibles por lo que minimizan la repulsión electrónica entre ellos, por otra parte, al estar más alejados hay menos apantallamiento del núcleo y hace que los electrones estén más próximos al núcleo haciendo que la atracción electrón y núcleo sea mayor.

Principio de construcción: "Es el procedimiento para llegar a la configuración electrónica en el estado fundamental o de menor energía total de los átomos". Así, para obtener la configuración electrónica de un elemento químico, con número atómico Z, procedemos de la siguiente forma: 1º) añadimos los Z electrones, uno después de otro, a los orbitales en el orden de energía para ese número atómico, considerando que en cada orbital no puede haber más de dos electrones; 2º) si hay más de un orbital degenerado (con la misma energía) en una subcapa (orbitales 2p), añadimos los electrones con espines paralelos en los diferentes orbitales de la subcapa. **Configuraciones electrónicas en el estado fundamental:**

Períodos de la Tabla Periódica			
1º	2º	3º	4º
1H: $1s^1$ 2He: $1s^2$	3Li: $1s^2 2s^1$ 4Be: $1s^2 2s^2$ 5B: $1s^2 2s^2 2p^1$ 6C: $1s^2 2s^2 2p^2$ 7N: $1s^2 2s^2 2p^3$ 8O: $1s^2 2s^2 2p^4$ 9F: $1s^2 2s^2 2p^5$ 10Ne: $1s^2 2s^2 2p^6$	11Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ 12Mg: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ 13Al: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ 14Si: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ 15P: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ 16S: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ 17Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ 18Ar: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	19K: [Ar] $4s^1$ 20Ca: [Ar] $4s^2$ 21Sc: [Ar] $3d^1 4s^2$ 22Ti: [Ar] $3d^2 4s^2$ 23V: [Ar] $3d^3 4s^2$ 24Cr: [Ar] $3d^5 4s^1$ 25Mn: [Ar] $3d^5 4s^2$ 26Fe: [Ar] $3d^6 4s^2$ 27Co: [Ar] $3d^7 4s^2$ 28Ni: [Ar] $3d^8 4s^2$ 29Cu: [Ar] $3d^{10} 4s^1$ 30Zn: [Ar] $3d^{10} 4s^2$ 31Ga: [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$ 32Ge: [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^2$ 33As: [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^3$ 34Se: [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^4$ 35Br: [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^5$ 36Kr: [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^6$

Períodos de la Tabla Periódica		
5°	6°	7°
37Rb: [Kr] 5s¹	55Cs: [Xe] 6s¹	87Fr: [Rn] 7s¹
38Sr: [Kr] 5s ²	56Ba: [Xe] 6s ²	88Ra: [Rn] 7s ²
39Y: [Kr] 4d ¹ 5s ²	57La: [Xe] 5d ¹ 6s ²	89Ac: [Rn] 6d ¹ 7s ²
40Zr [Kr] 4d ² 5s ²	58Ce: [Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	90Th: [Rn] 6d ² 7s ²
41Nb: [Kr] 4d ⁴ 5s ¹	59Pr: [Xe] 4f ³ 6s ²	91Pa: [Rn] 5f ² 6d ¹ 7s ²
42Mo: [Kr] 4d ⁵ 5s ¹	60Nd: [Xe] 4f ⁴ 6s ²	92U: [Rn] 5f ³ 6d ¹ 7s ²
43Tc: [Kr] 4d ⁵ 5s ²	61Pm: [Xe] 4f ⁵ 6s ²	93Np: [Rn] 5f ⁴ 6d ¹ 7s ²
44Ru: [Kr] 4d ⁷ 5s ¹	62Sm: [Xe] 4f ⁶ 6s ²	94Pu: [Rn] 5f ⁶ 7s ²
45Rh: [Kr] 4d ⁸ 5s ¹	63Eu: [Xe] 4f ⁷ 6s ²	95Am: [Rn] 5f ⁷ 7s ²
46Pd: [Kr] 4d ¹⁰	64Gd: [Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	96Cm: [Rn] 5f ⁷ 6d ¹ 7s ²
47Ag: [Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹	65Tb: [Xe] 4f ⁹ 6s ²	97Bk: [Rn] 5f ⁹ 7s ²
48Cd: [Kr] 4d ¹⁰ 5s ²	66Dy: [Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	98Cf: [Rn] 5f ¹⁰ 7s ²
49In: [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	67Ho: [Xe] 4f ¹¹ 6s ²	99Es: [Rn] 5f ¹¹ 7s ²
50Sn: [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	68Er: [Xe] 4f ¹² 6s ²	100Fm: [Rn] 5f ¹² 7s ²
51Sb: [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	69Tm: [Xe] 4f ¹³ 6s ²	101Md: [Rn] 5f ¹³ 7s ²
52Te: [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	70Yb: [Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	102No: [Rn] 5f ¹⁴ 7s ²
53I: [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	71Lu: [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	103Lr: [Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²
54Xe: [Kr] 4d¹⁰ 5s²5p⁶	72Hf: [Xe] 4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	
	73Ta: [Xe] 4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	
	74W: [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	
	75Re: [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	
	76Os: [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	
	77Ir: [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	
	78Pt: [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	
	79Au: [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	
	80Hg: [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²	
	81Tl: [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	
	82Pb: [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	
	83Bi: [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	
	84Po: [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴	
	85At: [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵	
	86Rn: [Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s²6p⁶	

Sistema Periódico: Propiedades periódicas.-

La tabla periódica fue construida por Lothar Meyer y por Dmitri I. Mendeleev en febrero de 1869. Mendeleev ordenó los elementos químicos conocidos, en aquella época, en grupos y períodos, ordenados por aumento de sus pesos atómicos. Por otra parte, como el peso atómico casi siempre se incrementa con el número atómico y, por tanto, con el número de electrones en el átomo, Mendeleev era inconsciente de que estaba ordenando los átomos en orden del número de electrones.

La periodicidad de los elementos refleja la periodicidad en sus configuraciones electrónicas. Mendeleev prácticamente lo hizo sobre el modelo de las configuraciones electrónicas sin conocer nada acerca de la estructura atómica.

La tabla periódica está dividida en períodos, grupos y bloques. Los **períodos** son las filas y los **grupos** las columnas. Los **bloques** son nombrados por su última subcapa que está ocupada, de acuerdo al principio de construcción. Así, el Na y el Ca pertenecen al bloque s. El N y el Ne pertenecen al bloque p. El Fe al bloque d de metales de transición.

El número de período es el mismo que el del número cuántico principal de la capa de valencia de sus átomos. Los grupos, que son las columnas, de la tabla la IUPAC recomienda que se numeren de izquierda a derecha de la tabla periódica desde el 1 hasta el 18. Siendo los grupos principales el 1, 2 y del 13 al 18 y los elementos de transición los grupos desde el 3 al 12.

Las **propiedades físicas** de los elementos presentan una alta periodicidad. Esta periodicidad es muy clara cuando examinamos los tamaños atómicos y las energías necesarias para arrancar electrones a los átomos.

Radio atómico: Como las nubes electrónicas de los átomos no tienen bordes definidos, es necesario definir lo que se entiende por su radio atómico. *El radio atómico de un elemento es la mitad de la distancia entre los centros de átomos vecinos.* Si el elemento es un metal entonces la distancia es aquella entre los núcleos de átomos vecinos en una muestra sólida. Si el elemento es un no metal, entonces la distancia es aquella entre el núcleo de dos átomos de aquel elemento unido por un simple enlace químico (Cl-Cl). La distancia entre núcleos vecinos en el cobre sólido es 270 pm, su radio atómico es 135 pm. La distancia entre los núcleos en la molécula Cl₂ es 198 pm, luego el radio atómico del Cl es 99 pm.

El radio atómico decrece a lo largo de un período (fila) y se incrementa en los grupos (columnas). Por ejemplo, desde el Li hasta Ne disminuye el radio atómico y aumenta desde el Li hasta Cs.

En los grupos aumenta el radio porque lo hace el número de electrones que se encuentran en distintos orbitales desde n=2 hasta n=7. En los períodos el radio atómico disminuye porque los átomos de un período tienen los electrones más externos en el mismo nivel de número cuántico n y la carga nuclear es cada vez mayor con lo que se produce una contracción volumétrica.

Radio iónico: El radio iónico de un elemento es su contribución a la distancia entre iones vecinos en un compuesto iónico sólido. La distancia entre el núcleo del catión y sus aniones vecinos es la suma de los dos radios iónicos. Lo que se hace en la práctica es tomar el del ion oxígeno O²⁻ como 140 pm y calcular el de los demás.

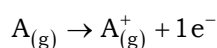
Todos los cationes tienen un radio menor que el de sus átomos, ya que se forma cuando un átomo pierde uno o más electrones. El radio atómico del Li es 145 pm y el radio iónico del catión Li⁺ es de sólo 60 pm. De igual forma que el radio atómico, y por las mismas razones, el radio catiónico decrece al cruzar un período (debido al incremento de la carga nuclear efectiva) y se incrementa al descender en los grupos (están siendo ocupadas las capas con mayor número cuántico principal).

Los aniones son mayores que sus átomos. La razón es el incremento en el número de electrones en la capa de valencia del anión y los efectos repulsivos que ejercen sobre los otros. La variación en el radio de los aniones es igual que para los átomos y los cationes, los menores en la parte superior derecha de la tabla periódica, próximos al F.

Energía de ionización:

La facilidad con la que un electrón se puede arrancar de un átomo en fase gas se mide por su energía de ionización:

“La **energía de ionización E.I.** de un elemento es la energía mínima **requerida** para arrancar un electrón desde el estado fundamental de un átomo gaseoso, siendo cero las energías cinéticas del electrón arrancado y del ion que queda”.



$$E.I. = \Delta U_{\text{ionización}}^{\circ} = \Delta_i U^{\circ} = \Delta_i H^{\circ} - RT > 0$$

La magnitud energía de ionización depende de la energía que tenga el electrón en el orbital en que se encuentre, mientras mayor sea la energía del electrón, en valores absolutos, en un orbital determinado mayor es la energía de ionización del átomo.

Los factores de los que depende son fundamentalmente:

1. La **carga nuclear efectiva** que tenga el átomo, es decir, la carga real del núcleo menos una corrección debida al efecto de pantalla de los electrones internos. De tal forma que al *aumentar la carga nuclear efectiva aumenta la energía del orbital y por tanto la energía de ionización.*
2. El **tamaño del orbital** en el que se encuentre el electrón que va a ser arrancado (1s, 2s, 3s ó 2p, 3p). Si el electrón que va a ser arrancado está en un orbital mayor, es decir, de *mayor número cuántico principal n*, la energía del electrón en ese orbital disminuye y la energía de ionización es menor. Esto se debe a que la probabilidad de encontrar el electrón cerca del núcleo en los orbitales de mayor n es menor y la energía de ionización disminuye. Éste efecto se observa en átomos con la misma configuración electrónica en conjunto y el mismo número de electrones en el nivel más alto.
3. El **tipo de orbital** donde se encuentra el electrón que va a ser arrancado, es decir si es un electrón perteneciente a un orbital s, p, d ó f, ya que el poder de penetración en las proximidades del núcleo decrece en éste orden.

4. La **configuración electrónica**, ya que los elementos que tienen una configuración electrónica con la capa de valencia completa (gases nobles) presentan una energía de ionización muy alta. Los elementos que tienen la configuración electrónica con una subcapa semillena también presentan una energía de ionización relativamente alta por ser más estables (N).

E.I.	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg
kJ/mol	1310	2370	519	900	790	1090	1400	1310	1680	2080	494	736

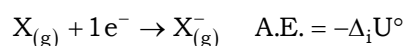
Al analizar los datos experimentales de las energías de ionización de los elementos químicos se comprueba que es una propiedad periódica, ya que ésta varía periódicamente con el número atómico. Así, con unas pocas excepciones, la energía de ionización se incrementa desde la izquierda a la derecha, cruzando un período de la tabla periódica, y vuelve a disminuir su valor cuando se parte en el siguiente período.

Los valores de energía de ionización menores se encuentran en la parte inferior izquierda de la tabla periódica (Cs) y los superiores en la parte superior derecha (He). Es decir, que se necesita menos energía para arrancar un electrón a los átomos próximos al Cs y se necesita más energía para arrancar un electrón a los átomos próximos al He. Estos resultados son consistentes con el hecho de que el Cs es altamente reactivo perdiendo su electrón.

Afinidad electrónica:

La afinidad electrónica de un elemento es una medida del cambio de energía que ocurre cuando se añade un electrón a un átomo o ion:

“La **afinidad electrónica A.E.** es la energía **desprendida** cuando se añade un electrón a un átomo o ion del elemento”



$$\Delta_i U^\circ = \Delta_i H^\circ + RT$$

- Una afinidad electrónica alta significa que se desprende mucha energía cuando un electrón se añade a un átomo: $\text{A.E.} > 0$ ($\Delta_i U^\circ < 0$).
- Una afinidad electrónica negativa significa que debemos suministrar energía para que el átomo acepte el electrón: $\text{A.E.} < 0$ ($\Delta_i U^\circ > 0$).

Los átomos que tienen mayor afinidad electrónica son los que adquieren una configuración electrónica más estable. Por ejemplo, los halógenos tienen valores relativamente grandes de afinidad electrónica puesto que los iones haluro formados tienen una configuración muy estable. Así el Cl si gana un electrón adquiere la configuración en la capa de valencia de $3s^2 3p^6$. Los átomos con subniveles completos y los de subniveles semicompletos tienen valores bajos de afinidad electrónica. Por ejemplo, el Be, Mg, Ca, Zn, Cd y Hg (ns^2), así como el N, P, As ($ns^2 np^3$), lo que prueba su mayor estabilidad.

ΔH_{gana}	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg
kJ/mol	-73	+48	-60	+48	-27	-122	+7	-141	-328	+116	-53	+39

Electronegatividad:

La electronegatividad de un átomo es un concepto de mucha importancia para el conocimiento cualitativo del enlace químico. *La electronegatividad χ (chi) de un elemento es una medida de la fuerza de sus átomos de atraer electrones cuando son parte de un compuesto.* Un elemento con electronegatividad alta tiene una capacidad muy alta de atraer los electrones en un enlace. Un elemento con una electronegatividad baja es probable que pierda un electrón hacia un átomo más electronegativo en un compuesto. Aunque el concepto es cualitativo se obtiene una escala cuantitativa de electronegatividades.

La escala más popular es la propuesta por **Mulliken**: $\chi = \frac{1}{2}(EI + AE)$.

Toma como argumento que la tendencia de un átomo a adquirir electrones es un balance de la buena disposición con la que gana electrones (medida por la A.E.) y la dificultad con la que pierde electrones (medida por la E.I.).

Escala de Pauling de electronegatividades:

Pauling estableció una escala de electronegatividades relativas al átomo de F, que es el elemento más electronegativo. Se basó en datos experimentales ya que la energía media de enlace de las moléculas heterodiatómicas (NO) es mayor que la media aritmética de las energías de enlace de las moléculas homodiatómicas correspondientes (N₂; O₂). Es decir, la energía media de enlace en la molécula AB es mayor que la media de las energías de enlace AA y BB: $E_{AB} > \frac{1}{2}[E_{AA}+E_{BB}]$. La diferencia aumentaba dependiendo de los átomos, por lo que dependía de una característica de los átomos llamada **electronegatividad**:

$$\left. \begin{array}{l} A_2 \rightarrow 2 A \quad E_{AA} \\ B_2 \rightarrow 2 B \quad E_{BB} \\ AB \rightarrow A + B \quad E_{AB} \end{array} \right\} \begin{cases} E_{AB} > \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB}) \\ E_{AB} = \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB}) + a(\chi_A - \chi_B)^2 \end{cases}$$

Siendo el parámetro **a** una constante que depende de las unidades. Si la energía E se mide en eV/molécula el parámetro a es igual a 1 eV/molécula = 96,5 kJ/mol. Pauling asignó al F una electronegatividad de valor 4 (adimensional) y a partir de los datos experimentales se obtuvieron las electronegatividades de todos los demás elementos químicos.

χ	H	Li	Be	B	C	N	O	F	Na	Mg	Al	Si
	2,2	1,0	1,6	2,0	2,6	3,0	3,4	4,0	0,93	1,3	1,6	1,9

El grado de **polaridad** o desplazamiento de los electrones de un enlace químico entre dos átomos A-B está relacionado con la diferencia de electronegatividad. Así, si el átomo B es más electronegativo que el átomo A se dice que el enlace está polarizado.

Problemas de estructura extranuclear del átomo

- 1)** Calcula: a) las energías de los estados del átomo de Hidrógeno con $n = 2$ y $n = 3$; b) la longitud de onda de un fotón emitido por el átomo cuando un electrón realiza una transición entre estos dos estados. Datos: $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js; $c = 3 \cdot 10^8$ ms $^{-1}$; $R_H = 109.677,581$ cm $^{-1}$. [a) $E_2 = -3,4$ eV; $E_3 = -1,51$ eV; b) 656 nm (rojo)]
- 2)** Una serie de líneas en el espectro del átomo de hidrógeno se encuentra en las longitudes de onda 657 nm, 486,7 nm, 434,5 nm y 410,6 nm. a) ¿Cuál es la longitud de onda de la línea siguiente de la serie?. b) ¿Cuál es la energía requerida para ionizar el átomo de hidrógeno cuando está en el estado inferior para esta transición?. Datos: $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js; $c = 3 \cdot 10^8$ ms $^{-1}$; $R_H = 109.677,581$ cm $^{-1}$. [a) 397,5 nm para $n_2=7$; b) 3,40 eV].
- 3)** Usa la fórmula de Rydberg para el átomo de hidrógeno y calcula la longitud de onda correspondiente a la transición electrónica desde $n=6$ hasta $n=2$. Posteriormente determina la energía correspondiente a dicha longitud de onda. Datos: $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js; $c = 3 \cdot 10^8$ ms $^{-1}$; $R_H = 109.677,581$ cm $^{-1}$. [410,7 nm; 3,03 eV]
- 4)** Cuando el H está a temperatura relativamente baja su electrón está en el primer nivel de energía. A esto se le conoce como estado fundamental. a) ¿Cuál es la mayor longitud de onda de la radiación que puede ser absorbida por el hidrógeno en estas condiciones y el valor de la energía correspondiente?; b) calcula la energía de ionización del átomo de hidrógeno. [a) 121,7 nm y 10,2 eV; b) 13,6 eV]
- 5)** Calcula la longitud de onda de la línea del espectro emitida por el átomo de hidrógeno cuando el electrón realiza la transición entre los estados $n = 4$ y $n = 2$. [486,7 nm (azul)]
- 6)** Un cuerpo, de masa 50 g, y un electrón, de masa $9,1 \cdot 10^{-31}$ kg, llevan una velocidad de 300 m/s cada uno, con una incertidumbre del 0,01%. ¿Cuál será la exactitud fundamental con que se podrá determinar la posición de cada uno, si la posición y la velocidad se miden simultáneamente? [1,93 mm para el electrón y $3 \cdot 10^{-32}$ m para el cuerpo]
- 7)** Escribe los valores para el número cuántico magnético de las siguientes subcapas: a) $l = 0$; b) 5s; c) $l = 3$; d) 4f. [a) $m = 0$; b) $m = 0$; c) $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$; d) $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$]
- 8)** ¿Cuál de las series de números cuánticos son incorrectos y por qué?: a) $n = 3$; $l = 2$; $m = 0$; $s = +\frac{1}{2}$; b) $n = 2$; $l = 2$; $m = -1$; $s = -\frac{1}{2}$; c) $n = 6$; $l = 2$; $m = -2$; $s = +\frac{1}{2}$. [Es incorrecta la serie b) $n = 2$; $l = 2$; $m = -1$; $s = -\frac{1}{2}$].
- 9)** Escribe las configuraciones electrónicas de: Na, Mg, Sc, P, V, Hg, Cu, Cr, Ni $^{2+}$, Pb $^{2+}$, Zn $^{2+}$, N $^{3-}$, Se $^{2-}$ y I-. [Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; Mg: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$; Sc: [Ar] $3d^1 4s^2$; P: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$; V: [Ar] $3d^3 4s^2$; Hg: [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2$; Cu: [Ar] $3d^{10} 4s^1$; Cr: [Ar] $3d^5 4s^1$; Ni $^{2+}$: [Ar] $3d^8$; Pb $^{2+}$: [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2$; Zn $^{2+}$: [Ar] $3d^{10}$; N $^{3-}$: $1s^2 2s^2 2p^6$; Se $^{2-}$: [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^6$; I-: [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^6$].
- 10)** Predice las configuraciones electrónicas de: Si, B, C, In $^{3+}$, Cu $^+$, Cu $^{2+}$, O $^{2-}$; P $^{3-}$. [Si: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$; B: $1s^2 2s^2 2p^1$; C: $1s^2 2s^2 2p^2$; In $^{3+}$: [Kr] $4d^{10} 5s^2$; In $^{3+}$: [Kr] $4d^{10}$; Cu $^+$: [Ar] $3d^{10}$; Cu $^{2+}$: [Ar] $3d^9$; O $^{2-}$: $1s^2 2s^2 2p^6$; P $^{3-}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$].
- 11)** Explica cuál de los siguientes pares tiene mayor radio iónico: a) Mg $^{2+}$ y Ca $^{2+}$; b) O $^{2-}$ y F $^-$; c) Mg $^{2+}$ y Al $^{3+}$; d) O $^{2-}$ y S $^{2-}$; e) Cl y Cl $^-$; f) O $^{2-}$ y N $^{3-}$. [Ca $^{2+}$; O $^{2-}$; Mg $^{2+}$; S $^{2-}$; Cl $^-$; N $^{3-}$]
- 12)** Explica la razón de la pequeña disminución en la energía de ionización entre el átomo de N, 1400 kJ/mol, y el átomo de O, 1310 kJ/mol.
- 13)** Explica por qué hay una disminución en la afinidad electrónica entre los átomos de C (122 kJ/mol) y N (-7 kJ/mol)
- 14)** a) Analiza las aportaciones del tercer postulado del modelo atómico de Bohr. b) Analiza el significado físico y sus valores de los cuatro números cuánticos en el modelo mecánico-cuántico.
- 15)** Especifica los electrones desapareados, si los tuviera, en la capa de valencia de: Be ; N ; F ; Mg $^{2+}$; S ; Sc $^+$; Cu $^+$; Ar ; Ag $^+$; I-. [0, 3, 1, 0, 2, 2, 0, 0, 0]
- 16)** Tomando como ejemplo los elementos del 2º período, analiza cómo varían el radio atómico, la energía de ionización, la afinidad electrónica y la electronegatividad.
- 17)** La configuración electrónica general para los elementos del grupo 13 es $ns^2 np^1$. Escribe la configuración electrónica general para los elementos de los grupos 2 y 18. [ns^2 ; $ns^2 np^6$]

- 18)** Escribe las configuraciones electrónicas fundamentales, a partir del gas noble anterior, de los siguientes átomos: Zn^{2+} , Se^{2-} , I, Y, P. [$Ar3d^{10}$, $Ar3d^{10}4s^24p^6$, $Kr4d^{10}5s^25p^6$, $Kr4d^15s^2$, $Ne3s^23p^3$]
- 19)** Analiza el modelo mecánico-cuántico en los átomos polielectrónicos: números cuánticos, tipos de orbitales y representación y sus niveles de energía.
- 20)** Especifica los electrones desapareados, si los tuviera, de: K; Ti ; Br ; Ca^{2+} ; Se ; K^{1+} ; Zn^{2+} ; Ne ; Ba^{2+} ; Br^{1-} . [1, 2, 1, 0, 2, 0, 0, 0, 0, 0]
- 21)** Analiza los factores de los que depende el radio atómico, la energía de ionización, la afinidad electrónica y la electronegatividad.

ÍNDICE DE "ENLACE QUÍMICO"

- Concepto de enlace químico
- El enlace iónico. Energía iónica de la red cristalina
- Cálculo de la entalpía reticular: ciclo de Born-Haber y análisis teórico
- Los enlaces iónicos y la tabla periódica
- Estructura de los cristales de los compuestos iónicos
- Teoría de Lewis del enlace covalente. Regla del octeto
- Enlaces múltiples. Estructuras de Lewis de moléculas poli-atómicas
- Concepto de resonancia
- Excepciones a la regla del octeto de Lewis
- Geometría molecular
- La teoría de enlace químico "enlace-valencia"
- Enlace-valencia en moléculas di-atómicas
- Hibridación
- Hibridación y enlaces múltiples
- Enlace metálico
- Propiedades eléctricas de las moléculas
- Fuerzas intermoleculares
- Interacción por enlace de hidrógeno
- Relación entre las propiedades de los compuestos químicos y el tipo de enlace
- Ejercicios

El enlace químico: iónico, covalente, metálico, fuerzas intermoleculares. Relación entre el tipo de enlace y las propiedades de las sustancias.-

Concepto de enlace químico.-

Los conceptos que vamos a analizar en este tema nos van a explicar la formación e intensidades de los enlaces químicos basándonos en las ideas desarrolladas en el tema anterior de la estructura atómica. Particularmente se pondrá de manifiesto el papel de los electrones de valencia en los enlaces. La importancia de estos electrones para las fuerzas de los enlaces es el origen del nombre valencia, que procede del latín.

Desde hace muchos años los compuestos químicos se han clasificado en iónicos y covalentes, es decir, si sus enlaces son iónicos o covalentes. Como veremos, un enlace iónico surge de las atracciones entre aniones y cationes y un enlace covalente se forma cuando átomos comparten un par de electrones. Los enlaces iónicos dan lugar a compuestos iónicos, de los que son ejemplos las sales cloruro de sodio y sulfato de plata; estas sustancias son sólidas a temperatura y presión normal. Los enlaces covalentes dan lugar a sustancias que son sólidos moleculares, líquidos, o gases, como el agua, la glucosa y el amoníaco, o sólidos que consisten en redes extendidas de átomos unidos, como el diamante o la sílice. Los enlaces iónicos se forman generalmente entre elementos que difieren mucho en su electronegatividad. Los enlaces covalentes se forman generalmente por elementos que tienen la electronegatividad semejante.

Un enlace químico se forma si, como resultado, la energía de los átomos enlazados es menor que la de los átomos separados. Si la disminución de la energía se alcanza por formación de iones, entonces el enlace será iónico. Si la disminución de la energía se logra compartiendo electrones, entonces el enlace será covalente. Para llegar a conocer el tipo de enlace presente en un compuesto debemos considerar los cambios de energía que acompañan a la formación del enlace.

La aportación más importante al conocimiento de la formación de los enlaces químicos se debe Gilbert Newton **Lewis**.

Para establecer un buen modelo de enlace químico nos ha de explicar cuantitativamente las energías de unión entre los átomos o iones que constituyen el enlace y la geometría de las moléculas covalentes o compuestos iónicos que los forman.

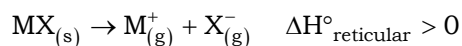
El enlace iónico. Energía iónica de la red cristalina.-

El **modelo iónico**, es decir, la descripción del enlace químico en términos de iones, es un punto de partida para una discusión del enlace en muchos compuestos que contienen elementos del bloque s y de los bloques p ó d. Por ejemplo, los haluros alcalinos o alcalinotérreos (NaCl, CaF₂) y los óxidos metálicos (TiO₂, MgO).

Los **compuestos iónicos** se caracterizan por ser **eléctricamente neutros**, están ensamblados de aniones y cationes, que los retiene la atracción entre iones de carga opuesta. *Esta atracción*

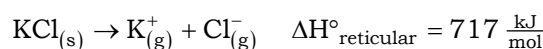
entre iones se llama un enlace iónico. Luego, podemos decir que en los compuestos iónicos **"el enlace iónico es la atracción entre las cargas opuestas de aniones y cationes"**.

Energía iónica de la red cristalina: Ahora vamos a considerar los cambios de **energía** que ocurren cuando se forma un enlace iónico. Una medida de la intensidad o fuerza del enlace iónico en un sólido iónico es la entalpía (*calor a presión constante*) de la red cristalina o entalpía reticular. **La entalpía reticular de un sólido iónico es el cambio de entalpía estándar (a 25°C y 1 bar) para la transformación del sólido a un gas de iones:**



El proceso siempre absorbe energía, luego es endotérmico, por tanto, mientras mayor sea la entalpía reticular mayor es la fuerza del enlace iónico. **Mientras mayor sea la energía reticular, es decir, el calor requerido para romper el enlace y formar un gas de iones, mayor es la fuerza de unión en el sólido. Una energía reticular alta es una señal de enlace fuerte en el sólido.**

Por ejemplo, la entalpía reticular del cloruro de potasio es 717 kJ/mol, lo que significa que 717 kJ de energía deben ser suministrados como calor (a presión constante) para romper 1 mol de KCl en un gas de iones potasio K^{+} e iones cloruro Cl^{-} :



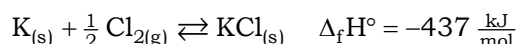
Un conocimiento de la entalpía reticular es importante para considerar si es probable de que se forme un compuesto iónico.

Cálculo de la entalpía reticular: Existen dos métodos, uno experimental, llamado ciclo de Born-Haber, y otro teórico.

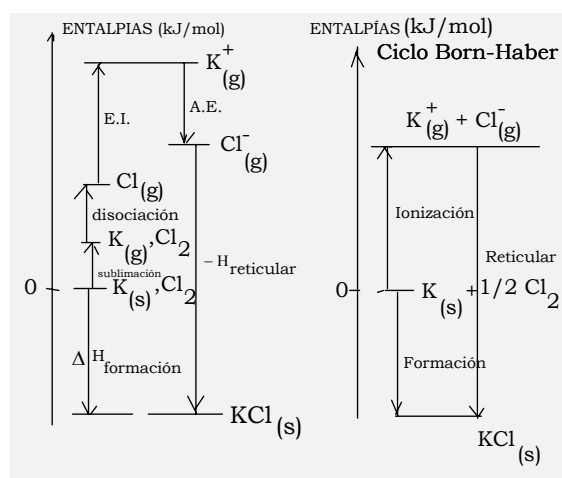
El ciclo de Born-Haber: El ciclo de Born-Haber es un ciclo termodinámico, a presión constante, en el que se consideran todos los pasos energéticos para la formación de un compuesto iónico. El ciclo tiene dos partes partiendo de los elementos puros, la primera es la formación directa del compuesto iónico y, la segunda, la formación del compuesto a través de unos pasos intermedios.

Por ejemplo, la formación cloruro de potasio **KCl_(s)** a partir de sus elementos (a 25°C y 1 bar) viene dada por dos partes:

1ª) la formación directa a partir de los elementos químicos

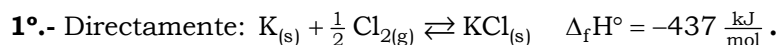


2ª) la formación en una serie de etapas, el paso de los elementos a estado gas y monoatómico, su ionización posterior y la formación del sólido iónico.



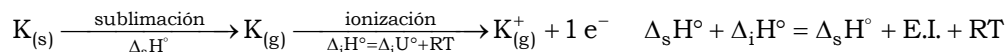
El diagrama se llama ciclo de Born-Haber. Se llama ciclo porque podemos viajar desde cualquier punto de partida, pasar a través de una serie de cambios, y volver al punto de partida. **Los cambios de entalpía que acompañan a todas las etapas individuales son conocidos experimentalmente, con la excepción del cambio que acompaña a la formación del sólido desde el gas de iones.** Por tanto, podemos usar el ciclo para calcular el cambio de entalpía desconocido, el cual es la entalpía reticular requerida.

A partir de los elementos $\mathbf{K}_{(s)}$ y $\mathbf{Cl}_{2(g)}$, con entalpías cero en las condiciones estándar, podemos llegar al producto $\mathbf{KCl}_{(s)}$ por dos caminos:

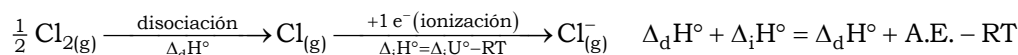


2°.- Mediante las dos etapas de ionización gaseosa y la formación del retículo cristalino:

a) El potasio sólido se transforma en ion potasio

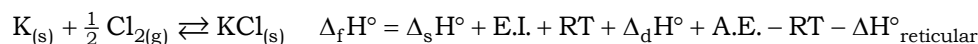
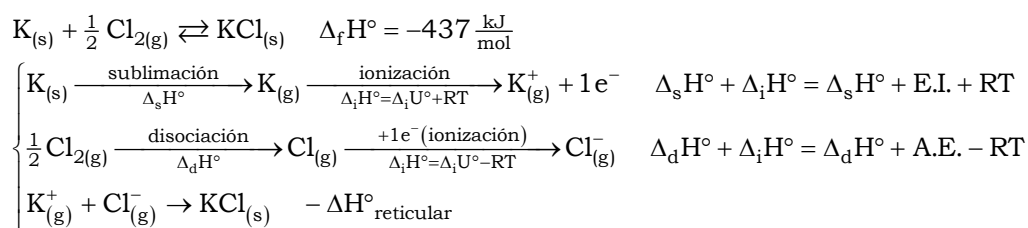


b) El cloro gas se transforma en anión cloruro:



c) La formación del sólido iónico: $\mathbf{K}_{(g)}^+ + \mathbf{Cl}_{(g)}^- \rightarrow \mathbf{KCl}_{(s)} \quad -\Delta H^\circ_{\text{reticular}}$

Iguando los dos procesos, 1° y 2° (a, b y c) ya que energéticamente son iguales, tenemos:



$$\Delta_f H^\circ = \Delta_s H^\circ + \text{E.I.} + \Delta_d H^\circ + \text{A.E.} - \Delta H^\circ_{\text{reticular}}$$

$$-437 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 89 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 418 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 122 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 349 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \Delta H^\circ_{\text{reticular}}$$

$$-437 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 280 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \Delta H^\circ_{\text{reticular}}$$

$$-\Delta H^\circ_{\text{reticular}} = -437 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 280 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -717 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

A la vista de los datos, podemos decir que para que se formen los compuestos iónicos **la energía liberada, en la formación del sólido desde el gas de iones, ha de ser superior a la energía invertida en la formación del gas de iones.**

Análisis Teórico: Vamos a exponer el cálculo teórico más sencillo, que es el que considera que las únicas fuerzas que dominan la estructura del cristal son las **fuerzas electrostáticas**. La contribución atractiva se establece entre los iones de distinta carga y la repulsiva entre iones de igual carga. Por tanto, el espaciado en el enrejado cristalino en equilibrio es el balance entre estas dos efectos.

La entalpía reticular se relaciona con la energía interna por la siguiente expresión:



La energía interna reticular es el trabajo realizado sobre el cristal para que se separen los iones:

$$\Delta U^\circ_{\text{reticular}} = W_{\text{sólido}}^{\text{gas}} = +\Delta E_{p(e)} = -\frac{N_A Q^+ Q^- e^2 M}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{R^*}{R_0} \right) > 0$$

N_A es la constante de Avogadro, Q^+ y Q^- son las cargas del catión y del anión, e^2 es la carga del electrón al cuadrado, M es la constante de Madelung que depende de la geometría del cristal, R_0 es la distancia mínima entre el anión y el catión ($R_0 = r_+ + r_-$) y R^* un parámetro que viene dado por varios parámetros:

$$R^* = \frac{2}{5} R_0 + \left(\frac{18\pi\epsilon_0 V_m}{5N_A e^2} \right) \frac{R_0^2}{\kappa}$$

El valor de la constante de Madelung M tiene los siguientes valores

Tipo de cristal	CsCl	NaCl	ZnS	TiO ₂	CaF ₂
M	1,77	1,75	1,64	2,41	2,51

La energía interna reticular es menor que la entalpía reticular y los dos son términos endotérmicos.

La entalpía reticular desde el punto de vista teórico será:

- 1) Directamente proporcional a la carga de los iones. A mayor carga iónica mayor es la energía reticular.
- 2) Inversamente proporcional a la distancia interiónica. Si los iones son más pequeños la energía reticular será mayor.

Datos de entalpías reticulares:

LiF (1046 kJ/mol)	LiCl (861 kJ/mol)	LiBr (818 kJ/mol)	LiI (759 kJ/mol)
NaF (929 kJ/mol)	NaCl (787 kJ/mol)	NaBr (751 kJ/mol)	NaI (700 kJ/mol)
KF (826 kJ/mol)	KCl (717 kJ/mol)	KBr (689 kJ/mol)	KI (645 kJ/mol)
AgF (971 kJ/mol)	AgCl (916 kJ/mol)	AgBr (903 kJ/mol)	AgI (887 kJ/mol)
BeCl ₂ (3017 kJ/mol)	MgCl ₂ (2524 kJ/mol)	CaCl ₂ (2260 kJ/mol)	SrCl ₂ (2153 kJ/mol)
	MgF ₂ (2961 kJ/mol)	CaBr ₂ (1984 kJ/mol)	
MgO (3850 kJ/mol)	CaO (3461 kJ/mol)	SrO (3283 kJ/mol)	BaO (3114 kJ/mol)
MgS (3406 kJ/mol)	CaS (3119 kJ/mol)	SrS (2974 kJ/mol)	BaS (2884 kJ/mol)

Demostración:

El trabajo que hay que realizar, por fuerzas externas, **sobre** el cristal para romperlo, en contra de las fuerzas electrostáticas, será igual al incremento en la energía potencial electrostática de los iones:

$$W_1^2 = \int_1^2 \vec{F}_e \cdot d\vec{r} = \int_1^2 \frac{qq'}{4\pi\epsilon r^2} \vec{u}_r \cdot d\vec{r} = \left[-\frac{qq'}{4\pi\epsilon r} \right]_1^2 = -\Delta E_{p(e)}$$

$$E_{p(e)} = \frac{Q^+ Q^- e^2}{4\pi\epsilon R_{ij}}$$

La expresión obtenida $E_{p(e)}$ es la energía potencial electrostática entre dos iones, un catión Q^+ e y un anión $Q^- e$, a una distancia R_{ij} . El valor de la energía potencial es negativo ya que la carga del anión es negativa.

Consideremos la energía potencial de un sólo catión de carga Q^+ e como resultado de las interacciones con todos los otros aniones y cationes. Sea R_0 la distancia menor entre anión-catión en el cristal, y $\rho = \frac{R}{R_0}$ la relación entre la distancia determinada R de un ion cualquiera con la menor distancia. Posteriormente se expresa la energía potencial de un sólo catión de carga Q^+ e, como resultado de las interacciones con todos los otros aniones y cationes, y la energía potencial de un sólo anión de carga $Q^- e$, como resultado de las interacciones con todos los otros aniones y cationes.

$$\begin{cases} E_p^+ = \frac{1}{4\pi\epsilon} Q^+ e \cdot \sum_i \frac{Q_i e}{R_{i+1}} = \frac{Q^+ e^2}{4\pi\epsilon} \cdot \sum_i \frac{Q_i}{\rho_{i+1} R_0} \\ E_p^- = \frac{1}{4\pi\epsilon} Q^- e \cdot \sum_i \frac{Q_i e}{R_{i-1}} = \frac{Q^- e^2}{4\pi\epsilon} \cdot \sum_i \frac{Q_i}{\rho_{i-1} R_0} \end{cases}$$

$$E_p = \frac{1}{2} (E_p^+ + E_p^-) = \frac{N_A Q^+ Q^- e^2}{4\pi\epsilon R_0} \cdot \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left[\frac{Q_i/Q^+}{\rho_{i+1}} + \frac{Q_i/Q^-}{\rho_{i-1}} \right] = \frac{N_A Q^+ Q^- e^2}{4\pi\epsilon R_0} \cdot M$$

La energía potencial total del cristal por unidad de cantidad de sustancia será la suma de las dos dividida por dos.

Si los iones se acercan más de las posiciones de equilibrio se establece una repulsión electrostática, además de la atracción. Aunque las repulsiones son de muy corto alcance, por lo que en el equilibrio tenemos:

$$\left\{ \begin{array}{l} E_p = \frac{N_A Q^+ Q^- e^2}{4\pi\epsilon R_0} \cdot M + k \cdot e^{-R/R^*} \\ \left(\frac{dE_p}{dR} \right)_{R=R_0} = 0 \end{array} \right\} E_p = \frac{N_A Q^+ Q^- e^2 M}{4\pi\epsilon R_0} \left(1 - \frac{R^*}{R_0} \right)$$

Los enlaces iónicos y la tabla periódica: Ya hemos analizado, en el ciclo de Born-Haber, que los enlaces iónicos se pueden formar sólo si la energía liberada en la formación del sólido desde el gas de iones (una hipotética etapa) excede a la energía invertida en la formación de los iones (otra hipotética etapa). **La entalpía de formación de iones será lo suficientemente pequeña si la energía de ionización del elemento que forma el catión no es muy alta y la afinidad electrónica del elemento que forma el anión no es muy baja.** Estas condiciones confinan los enlaces iónicos a compuestos formados entre elementos fuertemente electropositivos y fuertemente electronegativos. Es decir, los cationes serán elementos metálicos de baja energía de ionización y los aniones elementos no metálicos de alta afinidad electrónica (grupos 17y 16)

La pérdida de todos los electrones de valencia de un átomo del bloque-s se favorece energéticamente porque de esa forma el átomo alcanza su carga más alta (Na^+ y Ca^{2+}). El llenado de la capa de valencia de los átomos del bloque-p se favorece también energéticamente, porque de esta forma los átomos alcanzan la carga más alta (Cl^- y O^{2-}) y supone la entalpía reticular más alta.

Por ello, nos encontramos que *“los compuestos iónicos están formados entre elementos situados a la izquierda de la tabla periódica, constituyendo los cationes, y elementos situados a la derecha de la tabla periódica, constituyendo los aniones. Por lo que, los compuestos típicamente iónicos están formados entre elementos metálicos y no metálicos”.*

Estructura de los cristales de los compuestos iónicos: Los iones que constituyen un sólido iónico se pueden representar como esferas; y la estructura cristalina de un sólido iónico está construida por amontonamiento de los iones que han de estar siempre unidos. Por otra parte, como los cationes y los aniones tienen tamaños diferentes y carga diferente, el problema del empaquetamiento es complicado y va a depender de diversos factores. Los **factores** fundamentales que determinan la estructura de los cristales son:

- 1) **La electroneutralidad del cristal.**
- 2) **La relación entre el tamaño o el radio de los iones.**

Los cristales han de ser neutros, es decir, han de tener el mismo número de cargas positivas que negativas. Por ejemplo, en un cristal de sal común (NaCl) habrá el mismo número de iones sodio que de iones cloruro. Sin embargo, en el cristal fluorita (fluoruro de calcio CaF_2) habrá doble número de iones fluoruro que de iones calcio. Este hecho de la electroneutralidad repercute en la estructura, ya que en el caso de la sal común cada catión sodio está rodeado de un número de aniones cloruro (número de coordinación del catión) y cada anión cloruro está rodeado de cationes sodio (número de coordinación del anión). Para que haya el mismo número de cationes y de aniones la estructura final está determinada por la relación entre los tamaños del catión y del anión, es decir, la relación entre los radios de los iones.

R^+/R^-	Tipo(AB)	n° coordinación (catión,anión)	Tipo (AB_2)	n° coordinación (catión,anión)
$R^+/R^- > 0,732$	CsCl, CsI	(8,8)	CaF_2 , Na_2O , UO_2	(8,4)
$0,732 > R^+/R^- > 0,414$	NaCl , LiCl , MgO , CaO	(6,6)	TiO_2 , MnO_2	(6,3)
$0,414 > R^+/R^-$	ZnS	(4,4)	SiO_2	(4,2)

Los cristales iónicos están formados por células unidad, donde una célula unidad se define como la unidad más pequeña que, cuando las apilamos unidas repetidamente y sin huecos, puede reproducir el cristal entero.

Ver los dibujos de las estructuras:

CsCl: Red cúbica centrada en el cuerpo, estando el catión cesio en el centro del cubo y los ocho iones cloruro en los vértices del cubo.

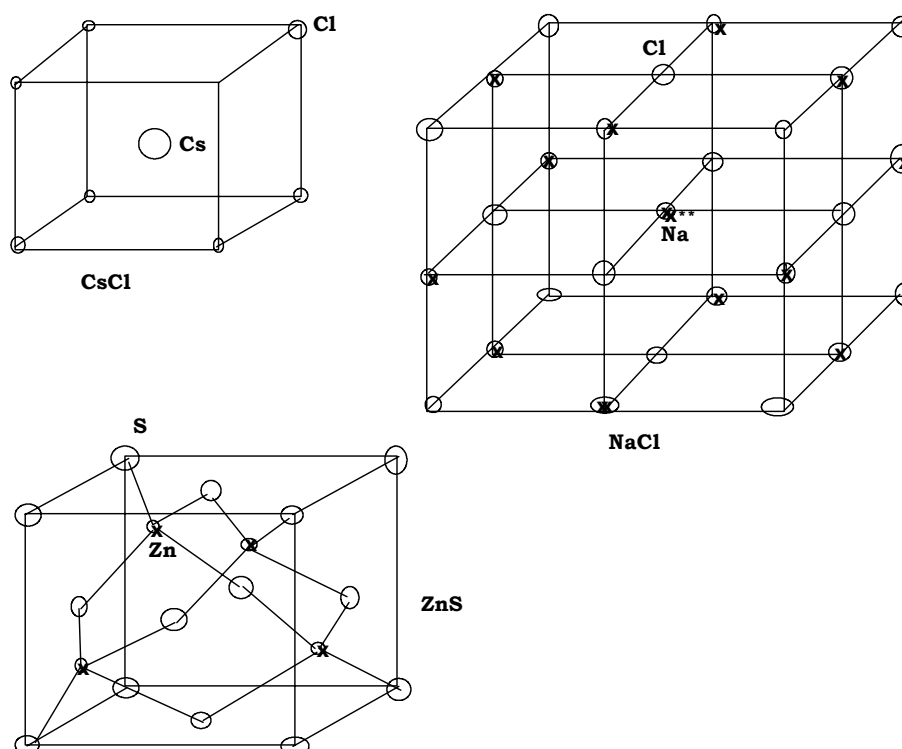
NaCl: Red cúbica centrada en las caras por parte de los aniones cloruro (en los centros de las seis caras y vértices del cubo) y los iones sodio en el centro del cubo (rodeado de seis) y en los centros de las aristas.

ZnS: Red cúbica centrada en las caras por parte de los aniones sulfuro, y los cuatro cationes cinc en los centros de cuatro cubitos alternos, de los ocho en que está dividido el cubo de la celda unidad.

Fluorita: Red cúbica centrada en las caras por parte de los cationes calcio y los ocho aniones fluoruro en los centros de los ocho cubitos en que está dividido el cubo de la celda unidad.

Rutilo: Red cúbica con ocho cationes titanio(IV) en los vértices del cubo y uno en el centro del cubo rodeado de seis, dos en la base inferior, dos en la base superior y dos en diagonal.

Cuarzo: Red tetragonal con cada catión silicio rodeado de otros cuatro cationes silicio en los vértices de un tetraedro y los aniones oxígeno entre cada dos cationes silicio.



Ideas preliminares sobre el enlace covalente.-

Cuando iniciamos el enlace iónico lo hicimos demostrando que se produce una considerable disminución de energía cuando un átomo electropositivo (como el K) transfiere un electrón a un átomo próximo electronegativo (como el Cl). Si uno de los elementos no es electropositivo la misma transferencia no produce una disminución de energía. Sin embargo, enlaces entre átomos electronegativos existen (por ejemplo en PCl_3 , SO_2 y ClO_3^-), por lo que un segundo tipo de enlace es necesario para explicar la existencia de moléculas e iones poliatómicos.

Teoría de Lewis del enlace covalente: En 1916 Lewis propuso una explicación del enlace en compuestos moleculares. Con una brillante perspicacia, y antes de conocerse la mecánica cuántica, Lewis identificó la característica esencial de un enlace covalente, que es el enlace responsable para la formación de moléculas a partir de los átomos: **"Un enlace covalente consiste en un par de electrones compartidos entre dos átomos"**.

En muchos casos, cada átomo contribuye con un electrón al par compartido con sus vecinos. Sin embargo, en algunos casos un átomo contribuye con los dos electrones. En los dos casos, el par compartido de electrones se encuentra entre los dos átomos vecinos.

Lewis pensaba que, como los dos electrones de un par compartido pueden atraer los núcleos entre los que se encuentran, ellos tirarán para que los átomos permanezcan unidos. No podía explicar por qué han de ser un par de electrones y no otro número. La explicación vino con el desarrollo posterior de la mecánica cuántica en los años veinte y la formulación del principio de exclusión de Pauli.

Regla del octeto: Hemos visto que cuando se forma un enlace iónico un átomo pierde electrones y otro los gana hasta que los dos alcanzan la configuración electrónica de un gas noble (dos electrones en la capa de valencia para elementos próximos al He y ocho para los demás elementos). Lewis propuso que los átomos pueden compartir electrones hasta que alcancen la configuración de un gas noble. Le llamó a esta proposición la regla del octeto que se enuncia de la siguiente forma: **"los átomos se combinan compartiendo pares de electrones hasta poder completar sus octetos"**.

Así, el N tiene cinco electrones de valencia y necesita tres para completar su octeto. El Cl tiene siete electrones de valencia y necesita compartir uno más para completar su octeto. El Ar tiene completo el octeto y no tiene tendencia a compartir ningún electrón. El H completa la configuración del gas noble He que serán dos electrones, y se llamaría un doblete de electrones en lugar de un octeto de electrones.

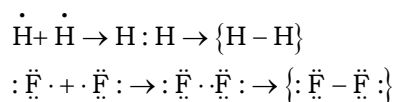
Aplicaciones de la regla del octeto: La regla del octeto de Lewis va bien para los elementos del segundo período C, N, O y F, pero frecuentemente falla para elementos de períodos posteriores que tienen orbitales d vacíos, ya que alrededor de un átomo se pueden acomodar más de ocho electrones.

Por ejemplo, los cinco enlaces entre el P y el Cl, en el pentacloruro de fósforo PCl_5 , requiere que el P utilice sus orbitales d para acomodar un par de electrones adicional además del octeto. Esta molécula se le llama un **octeto expandido**. La regla del octeto también falla para el B, el cual frecuentemente forma compuestos en los cuales tiene sólo seis electrones de valencia. El trifluoruro de boro (BF_3) es un ejemplo de una molécula con un **octeto incompleto**, una de las que la capa de valencia tiene menos de ocho electrones.

Por lo analizado anteriormente, puede parecer que la regla del octeto de Lewis tiene muchas excepciones lo que la haría de poco uso. Sin embargo, la existencia de octetos expandidos e incompletos se puede explicar fácilmente.

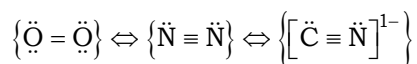
Estructuras de Lewis de moléculas diatómicas: El número de enlaces covalentes que un átomo puede formar depende de cuántos electrones necesite para completar su octeto (o doblete). Este número se determina utilizando los diagramas de Lewis.

Consideremos las moléculas de H_2 y F_2 . El diagrama de cada átomo viene dado representando el símbolo químico rodeado de puntos que son los electrones de valencia $\text{H}:\text{H}$ ó $\text{H}-\text{H}$



Una diferencia entre H_2 y F_2 es que el último posee pares libres o pares no enlazados de electrones: un **par libre** de electrones es un par de electrones de valencia que no toman parte en el enlace. Los pares libres siempre se repelen y al ser el átomo de F muy pequeño la molécula es muy reactiva, es decir, se rompe fácilmente.

Enlaces múltiples: Dos átomos se pueden unir compartiendo más de un par de electrones. Un doble enlace consiste en dos pares de electrones compartidos. Un enlace triple consiste en tres pares de electrones compartidos. **El número de pares de electrones compartidos se llama orden de enlace.** Ejemplo de las moléculas de O_2 , N_2 y $(\text{CN})^{1-}$

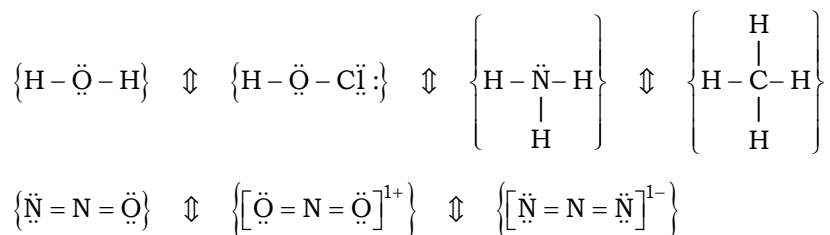


Estructuras de Lewis de moléculas poliatómicas: Las ideas de Lewis sobre la estructura de moléculas diatómicas también se aplican a las moléculas poliatómicas. Cada átomo de una molécula poliatómica completa su octeto compartiendo pares de electrones con sus vecinos. Cada par de electrones compartido por dos átomos vecinos es un enlace covalente, exactamente igual que en una molécula diatómica.

El procedimiento para escribir estructuras de Lewis de moléculas poliatómicas e iones es esencialmente el mismo que para las moléculas diatómicas y se puede resumir en los siguientes apartados:

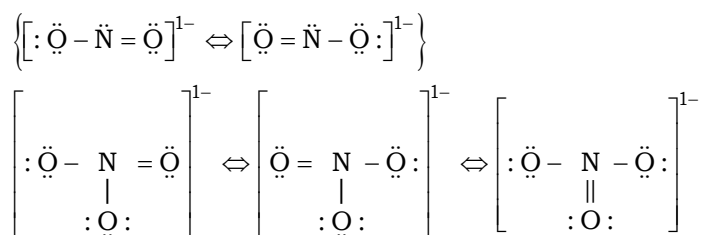
1. Determina el número total de electrones en puntos, que se han de usar, sumando los electrones de valencia de cada átomo. Cada H suma un electrón. Cada elemento del grupo principal suministra los electrones que indica su número de grupo (en números romanos del I al VII). Si el compuesto es un catión sustrae un electrón por cada carga positiva, y si es un anión añade un electrón por cada carga negativa. Divide el número total obtenido por dos y tendremos el número de pares de electrones. Por ejemplo, la molécula de HCN tiene los siguientes electrones $1 + 4 + 5 = 10$ y, por tanto, 5 pares de electrones.
2. Escribe los símbolos químicos de los átomos indicando cuales son vecinos y, por tanto, enlazados. La molécula HCN será H C N.
3. Usa pares de electrones para formar enlaces sencillos que unan cada átomo con sus vecinos. Para el HCN será $\text{H}:\text{C}:\text{N}$ por lo que utilizamos dos pares y quedan tres pares.
4. Encuentra los sitios para colocar los restantes pares de electrones alrededor de los átomos hasta completar sus octetos (o dobletes en el caso del H). Si no hay suficientes pares de electrones, usa uno o más de los pares para formar enlaces múltiples ($\text{H}:\text{C}:::\text{N}:$).

Ejemplos de moléculas H_2O , HClO , NH_3 , CH_4 , N_2O , $(\text{NO}_2)^{1+}$ y $(\text{N}_3)^{1-}$



Concepto de resonancia:

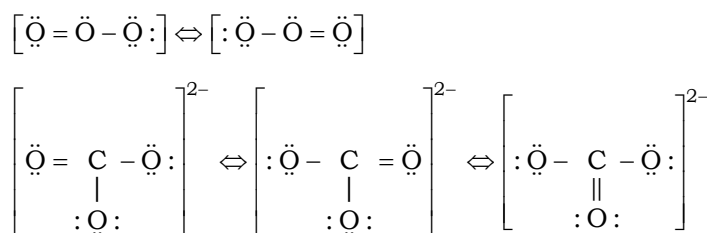
Uno de los problemas que surgen cuando escribimos las estructuras de Lewis, de ciertas moléculas, es que los enlaces múltiples se pueden escribir en distintas posiciones y que son equivalentes. Por ejemplo, las estructuras electrónicas posibles para los iones nitrito $(\text{NO}_2)^{1-}$ y nitrato $(\text{NO}_3)^{1-}$ son



Las tres estructuras difieren sólo en la posición del doble enlace y, por tanto, corresponden exactamente a la misma energía. Sin embargo, en los experimentos con nitratos demuestran que los tres enlaces N-O son idénticos, es decir, tienen la misma longitud, por lo que la exposición de una sola estructura dará una impresión falsa. Estos hechos nos dicen que el ion es una mezcla de las tres estructuras de Lewis. Esta mezcla de estructuras se llama **resonancia**.

La estructura resultante de la resonancia es un híbrido de resonancia de las tres estructuras de Lewis. La resonancia no se considera como una oscilación de una molécula entre las estructuras de Lewis sino como una mezcla de estructuras individuales. Este concepto es parecido al hecho de que un mulo es un híbrido de un caballo y un burro, y no una criatura que oscila entre las dos.

Ejemplos de estructuras resonantes de ozono, anión carbonato y anión sulfato:

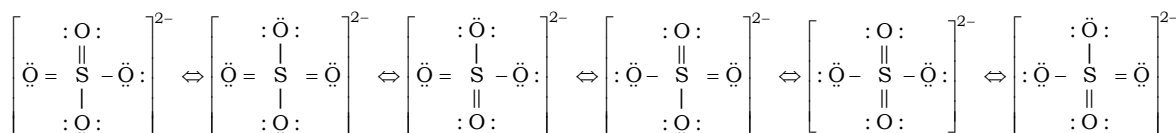
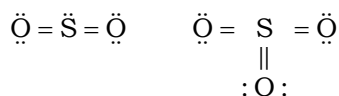


Excepciones a la regla del octeto de Lewis:

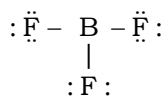
- La regla del octeto no se cumple rigurosamente por elementos que pertenecen al período tercero y posteriores (tales como el P, S, Cl). Estos elementos tienen posibilidad de acomodar más de un octeto de electrones (octetos expandidos).
- Un segundo tipo de desviación les ocurre a algunos elementos del período segundo, particularmente el B, que forma moléculas estables con menos de ocho electrones en la capa de valencia (octetos incompletos).
- Finalmente, una tercera clase de compuestos que rompe la regla del octeto comprende moléculas con un número impar de electrones (radicales).

Octetos expandidos: La regla del octeto se basa en la idea que ocho electrones llenan una capa de valencia que consiste de un orbital s y tres orbitales p. Por otra parte, si un átomo tiene orbitales d vacíos y los puede utilizar, entonces es capaz de acomodar más de ocho electrones y, por lo tanto, expande su octeto a 10, 12 ó más electrones. Esto hace posible que el átomo central pueda formar enlaces múltiples adicionales con los átomos a los que está unido o formar enlaces sencillos adicionales con más átomos. La formación de enlaces adicionales es común a los elementos del período tercero del bloque p, donde los orbitales 3d tienen una pequeña energía superior que los orbitales 3s y 3p; lo que también ocurre en elementos de períodos posteriores. Otro factor

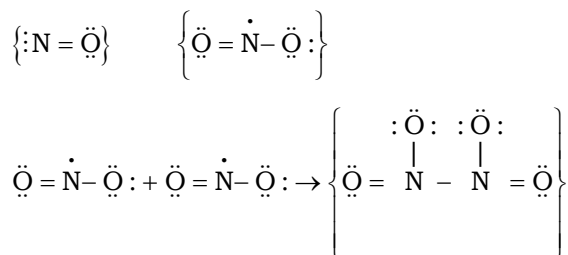
(posiblemente el principal) que determina si más átomos pueden enlazarse al átomo central es el tamaño del átomo central. El átomo de N es demasiado pequeño para unirse a otros 5 átomos, sin embargo el átomo de P sí es grande para unirse igual que el Cl. Son ejemplos: PCl_5 ; SF_4 ; XeF_4 ; SO_2 ; SO_3 y $(\text{SO}_4)^{2-}$



Octetos incompletos: Algunos elementos a la izquierda del bloque p, más notablemente el B, forma compuestos en los que sus átomos tienen octetos incompletos. Por ejemplo, en el BF_3 el átomo central de B tiene sólo seis electrones.



Moléculas con número impar de electrones (radicales): Algunas moléculas tienen un número impar de electrones de valencia y, por tanto, un átomo no puede tener un octeto. Por ejemplo, el óxido de nitrógeno(II) tiene un número impar de electrones sobre el átomo de nitrógeno. Estas moléculas con número impar de electrones son llamadas radicales. Un radical es un átomo, molécula o ion con, al menos, un electrón desapareado. Otros ejemplos de radicales: metilo $\cdot\text{CH}_3$, hidroxilo $\cdot\text{OH}$, peróxido $\cdot\text{OOH}$, óxido nítrico NO y dióxido de nitrógeno NO_2 .



Geometría molecular.-

La geometría de una molécula es frecuentemente una parte esencial de la explicación de sus propiedades. La geometría de la molécula de agua es un factor importante por el cual el agua actúa como un buen solvente para compuestos iónicos. Además, la forma de muchas moléculas orgánicas influyen en sus olores, en sus sabores o en su acción como medicamento. Por otra parte, uno de los aspectos más importantes de una teoría de enlace químico es determinar teóricamente la geometría de las moléculas.

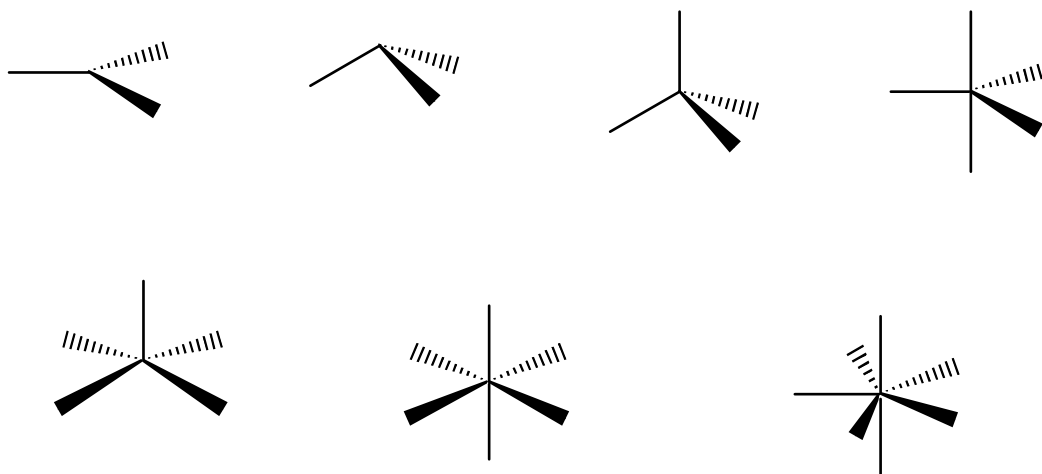
El método V.S.E.P.R. (Valence-Shell Electron-Pair Repulsion model): La determinación de la geometría molecular en los compuestos covalentes fue explorado por los químicos Sidgwick y Powell y desarrollado por Gillespie. El método nos dice que para determinar la geometría de una molécula, en términos de su estructura de Lewis, necesitamos considerar que **los pares de electrones, incluyendo los pares libres y los pares enlazados, se repelen, y como resultado de esa repulsión, los pares de electrones de valencia sobre un átomo se disponen en el espacio lo más alejados posibles**. De esta forma, las fuerzas de repulsión serán lo más pequeñas posibles. Sin embargo, las posiciones de los átomos enlazados, y por tanto, la geometría de las moléculas, están dictadas por las posiciones de los pares de electrones enlazantes.

Etapas a seguir para determinar la geometría de las moléculas:

1. La primera etapa es escribir la estructura electrónica de Lewis de la molécula e **identificar los pares de electrones enlazados y los pares de electrones libres**.
2. La segunda etapa es decidir **qué electrones son pares enlazantes y cuáles son pares libres**. Si la molécula tiene enlaces múltiples al aplicar el modelo VSEPR para predecir la geometría se tratará el enlace múltiple como si fuera un par simple de electrones.

3. La tercera etapa es **identificar la geometría de la molécula**, tomando como base la tabla de geometrías. Fijámonos en la distribución de los átomos enlazantes e **ignorando los pares libres**.

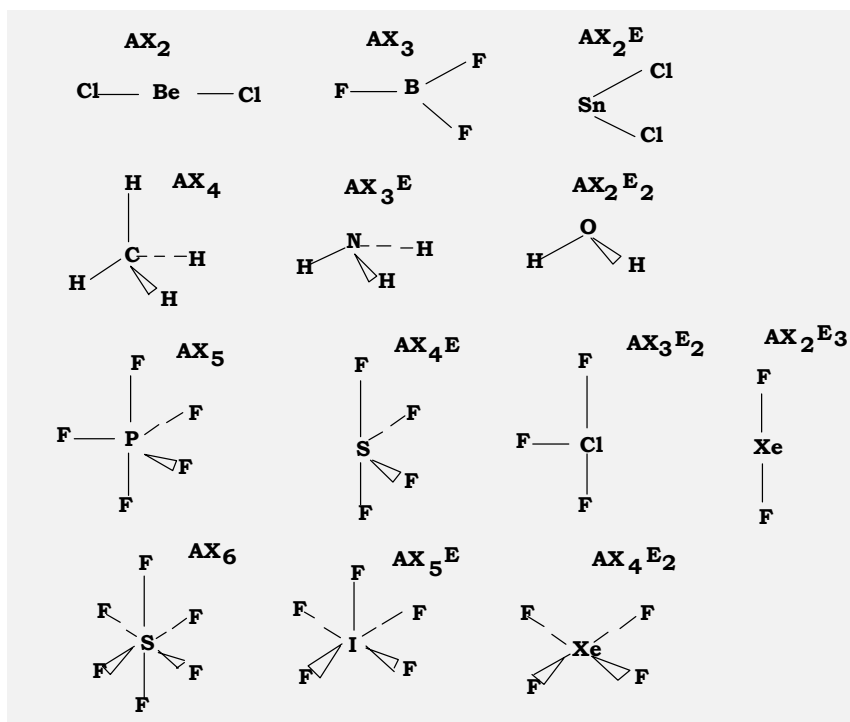
Nº de Pares de electrones o enlaces	Geometría de los pares de electrones	Nº de Pares enlazantes	Nº de Pares libres	Fórmula VSEPR	Geometría real de la molécula	Ejemplos
2	Lineal	2	0	AX ₂	Lineal	BeH ₂ ; BeCl ₂ ; HgCl ₂ ; N ₃ ¹⁻ ; CO ₂ ; HCN
3	Triangular	3	0	AX ₃	Triangular	BCl ₃ ; NO ₃ ¹⁻ ; SO ₃ ; SeO ₃ ; AlCl ₃
		2	1	AX ₂ E	Angular	SnCl ₂ ; NO ₂ ¹⁻ ; O ₃ ; SiCl ₂ , SO ₂ , O ₃ , ClNO
4	Tetraédrica	4	0	AX ₄	Tetraédrica	CH ₄ ; ClO ₄ ¹⁻ ; SiCl ₄
		3	1	AX ₃ E	Pirámide triangular	NH ₃ ; PCl ₃ ; NF ₃ ; ClO ₃ ¹⁻ ; H ₃ O ⁺
		2	2	AX ₂ E ₂	Angular	H ₂ O; SCl ₂ ; ClO ₂ ¹⁻ ; NH ₂ ¹⁻ ; OF ₂
5	Bipirámide triangular	5	0	AX ₅	Bipirámide triangular	PCl ₅ ; AsF ₅
		4	1	AX ₄ E	Esfenoidal	SF ₄
		3	2	AX ₃ E ₂	Forma-T	ClF ₃
		2	3	AX ₂ E ₃	Lineal	XeF ₂ ; ICl ₂ ¹⁻
6	Octaédrica	6	0	AX ₆	Octaédrica	SF ₆ ; PCl ₆ ¹⁻
		5	1	AX ₅ E	Pirámide cuadrangular	BrF ₅ ; XeOF ₄
		4	2	AX ₄ E ₂	Cuadrada plana	XeF ₄ ; BrF ₄ ¹⁻
7	Bipirámide pentagonal	7	0	AX ₇	Bipirámide pentagonal	IF ₇



El orden de repulsión de los pares de electrones es el siguiente:

1. Par libre-par libre
2. Par libre-par enlazante
3. Par enlazante-par enlazante

En las moléculas que son bipirámide triangular debemos distinguir entre pares de electrones axiales y ecuatoriales. Un par axial se encuentra a lo largo del eje de la molécula mientras que un par ecuatorial se encuentra en una de las posiciones alrededor del ecuador de la molécula. Un par en una posición axial repele los tres pares ecuatoriales fuertemente, mientras en una posición ecuatorial repele los dos axiales pares fuertemente. Por tanto, si uno de los pares es un par libre, energéticamente es más favorable para él estar en una posición ecuatorial. *Si la molécula tiene enlaces múltiples al aplicar el modelo VSEPR para predecir la geometría se tratará el enlace múltiple como si fuera un par simple de electrones.*



La teoría de enlace químico "enlace-valencia".-

El primer tratamiento mecánico cuántico del enlace, por un par de electrones, fue realizado por Heitler y London en 1927 para la molécula de hidrógeno. Ésta teoría fue desarrollada por Linus Pauling y otros en la década de 1930 constituyendo la teoría de enlace-valencia.

La teoría de Lewis del enlace químico y sus ampliaciones, modelo VSEPR, considera que cada par de electrones enlazados está localizado entre dos átomos unidos. Sin embargo, hemos estudiado en el tema anterior que los electrones no están localizados en posiciones determinadas sino que están extendidos sobre una región definida por los orbitales atómicos que ocupan. Ahora, vamos a combinar el modelo de Lewis con la descripción de una molécula en términos de orbitales. Esta ampliación, se llama teoría enlace-valencia, introduce conceptos y una terminología que se usará en toda la Química.

En el modelo mecánico-cuántico de los átomos hemos visto que en un átomo los electrones ocupan una serie de orbitales atómicos. Ahora bien, cuando un **orbital de un átomo**, ocupado con un electrón, **solapa con otro orbital de otro átomo próximo**, ocupado con un electrón que tenga espín distinto, cualquiera de los dos electrones puede ocupar cualquier orbital y los dos electrones son atraídos por los dos núcleos. Este proceso hace que la energía del sistema disminuya y el sistema se estabilice. Y, siempre, mientras mayor sea el solapamiento orbital mayor es la disminución de la energía de los dos electrones. En otras palabras, el aumento del solapamiento orbital hace que la energía del enlace formado sea mayor. Este par de electrones de espín distinto corresponde al par de electrones compartidos en el modelo de Lewis.

De una forma breve podemos decir que **la teoría enlace-valencia** es la descripción de la formación de un enlace en términos del solapamiento de los orbitales atómicos, de las capas de valencia, de los átomos enlazados y del apareamiento de los espines de los electrones que ocupan estos orbitales.

Los orbitales atómicos que solapan, de los respectivos átomos, han de tener energía semejante y mientras mayor sea el solapamiento mayor es la energía del enlace formado.

Enlace-valencia en moléculas diatómicas: La molécula más sencilla de todas es la molécula de hidrógeno, H_2 . Consideraremos la descripción enlace-valencia del enlace en esta molécula y entonces veremos como las mismas ideas se pueden extender a moléculas más complejas.

Enlaces sigma σ : La estructura electrónica de un sólo átomo de H es $1s^1$. Consiste en un electrón en el orbital esférico $1s$ que rodea el núcleo. Cuando dos átomos de H se acercan para formar la molécula H_2 , sus dos electrones $1s$ se aparean y ocupan un único orbital que se extiende sobre los dos átomos. El solapamiento de los dos orbitales $1s$ dará lugar a un sólo orbital ocupado por dos electrones, que han de tener espín distinto.

Un enlace σ está formado por dos electrones en un orbital que tiene simetría cilíndrica alrededor del eje internuclear. La letra griega σ se ha elegido porque mirando a lo largo del eje internuclear la distribución de electrones se parece a un orbital s.

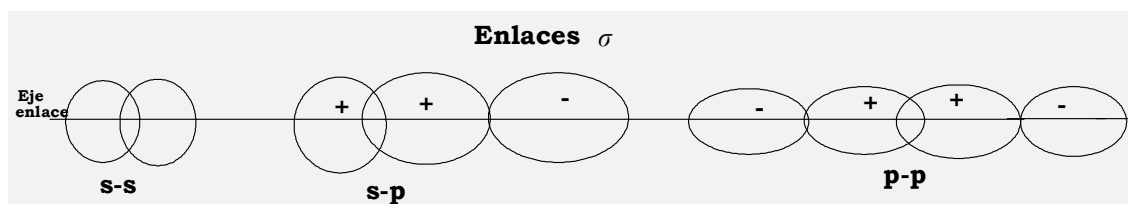
La molécula de hidrógeno está siempre formada por un enlace sigma. La unión de los dos orbitales 1s que da lugar a un sólo orbital ocupado por los **electrones apareados** se llama el **solapamiento** de orbitales atómicos.

El mismo tipo de enlace σ tiene lugar en los haluros de hidrógeno (HF, HCl, HBr, HI). En primer lugar, identificamos los electrones que se aparearán para formar un enlace y anotamos los orbitales atómicos que ocupan. Para el HF las configuraciones electrónicas de los átomos son **H=1s¹ y F=1s²2s²2p_x²2p_y²2p_z¹**.

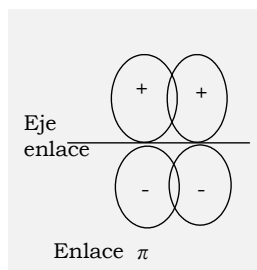
En el átomo de F el electrón sin aparear está sobre el orbital 2p_z y en el átomo de H en el orbital 1s. Identificamos estos electrones como los que van a formar el enlace por lo que el enlace estará formado por el solapamiento de los orbitales 2p_z y del 1s. El orbital resultante tiene una forma más complicada que el enlace σ en H₂ pero visto a lo largo del eje internuclear es un **enlace- σ** .

El enlace σ también tiene lugar en las moléculas diatómicas de los halógenos, F₂ y Cl₂. En cada átomo de F el electrón sin aparear está sobre el orbital 2p_z y el enlace se formará por el apareamiento de esos electrones. El solapamiento de los dos orbitales 2p_z se hará si el eje internuclear F-F es el eje z. El orbital resultante del solapamiento de los dos orbitales 2p_z de cada átomo de F es un enlace- σ .

Todos **los enlaces sencillos consisten en un enlace σ** en el cual dos electrones se mueven sobre los dos átomos enlazados. Un enlace σ se puede formar por el apareamiento de electrones en dos orbitales s (como en H₂), un orbital s y un orbital p (como en los haluros de hidrógeno), y dos orbitales p (como en Cl₂).



Enlaces pi π : Este nuevo tipo de enlace surge al considerar los enlaces dobles y triples entre los átomos. Por ejemplo, la molécula de nitrógeno N₂ está formada por la unión de dos átomos de N cuya configuración electrónica es N=1s²2s²(2p_x)¹(2p_y)¹(2p_z)¹. Cada átomo de N tiene tres electrones desapareados en los orbitales 2p. Si consideramos el eje z el eje internuclear N-N, el electrón sobre el orbital 2p_z de un N se puede aparear con el electrón sobre el orbital 2p_z del otro N para formar un enlace σ por solapamiento entre los extremos de los dos orbitales 2p_z. Los otros dos orbitales 2p (2p_x y 2p_y) no pueden solapar por sus extremos para formar enlaces σ ya que son perpendiculares al eje internuclear. Los electrones restantes se aparean pero sus orbitales solapan de costado y forman enlaces π .



Un enlace π está formado por dos electrones que ocupan un orbital que tiene dos lóbulos, uno a cada lado del eje internuclear. El enlace π se llama así porque la letra griega pi π es la equivalente a nuestra letra p, y cuando imaginamos que estamos mirando a lo largo del eje internuclear un enlace π recuerda un par de electrones en un orbital p. El hecho de que un enlace π tiene nubes de electrones sobre cada lado del eje internuclear no quiere decir que sean dos enlaces distintos, un enlace π es un único enlace con dos lóbulos.

La estructura de la molécula de N₂ consiste de un enlace- σ (de dos electrones) formado por el solapamiento de extremo con extremo de dos orbitales atómicos p dirigidos a lo largo del eje in-

ternuclear, y dos enlaces π (de dos electrones cada uno) formados por el solapamiento de costado de los orbitales p que le quedan a los dos átomos. Esta aproximación nos lleva a que hay tres enlaces (uno σ y dos π) en concordancia con la estructura de Lewis ($:\text{N}\equiv\text{N}:$).

Generalizando podemos decir: 1º) Un enlace sencillo está formado por un par de electrones compartidos que forman un enlace σ . 2º) Un enlace doble está formado por dos pares de electrones compartidos que forman un enlace σ y un enlace π . 3º) Un triple enlace está formado por tres pares de electrones compartidos que forman un enlace σ y dos enlaces π .

En forma resumida, el procedimiento enlace-valencia para describir un enlace se desarrolla de la siguiente forma: 1º) Identifica los orbitales atómicos de la capa de valencia que contienen electrones desapareados. 2º) Considera el apareamiento de estos electrones y si los orbitales que ocupan solapan para formar enlaces σ (por solapamiento de extremo con extremo) o enlaces π (por solapamiento de costado)

Hibridación.-

Hasta ahora hemos analizado el enlace-valencia en moléculas diatómicas. Cuando consideramos las moléculas poliatómicas necesitamos de un nuevo concepto, llamado hibridación, que surge en la teoría enlace-valencia, para explicar la geometría experimental de determinadas moléculas, que no se pueden explicar de una forma sencilla por solapamiento de orbitales atómicos de los átomos que constituyen el enlace. Por ejemplo, la molécula de metano CH_4 está formada por un átomo de C unido a cuatro átomos de H. La geometría de la molécula es un tetraedro regular, siendo las longitudes C-H 109 pm y los ángulos HCH de $109,5^\circ$.

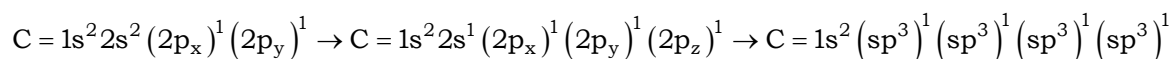
Las configuraciones electrónicas fundamentales son $\text{C}=1s^2 2s^2 (2p_x)^1 (2p_y)^1$; $\text{H}=1s^1$. El átomo de C tiene dos electrones desapareados en la capa de valencia, por lo que el átomo de C debería formar compuestos uniéndose solamente a dos átomos. Además, como los dos electrones desapareados están en los orbitales $2p_x$ y $2p_y$, que son perpendiculares, las uniones deberían formar un ángulo de 90° . Sin embargo, el C raramente experimenta este tipo de enlace, solamente se conoce en el difluoruro de carbono CF_2 , en el que el ángulo FCF es de 105° .

En los compuestos en los que el C está unido a cuatro átomos debe utilizar otra configuración electrónica, que ha de tener cuatro electrones desapareados en la capa de valencia. Si un electrón del orbital $2s$ saltase al orbital $2p$ vacío tendríamos la siguiente configuración $\text{C}=1s^2 2s^1 (2p_x)^1 (2p_y)^1 (2p_z)^1$. Ésta configuración tiene más energía (400 kJ/mol) pero con la que puede formar el C cuatro enlaces ya que la energía de enlace C-H es de unos 400 kJ/mol. Sin embargo, si el átomo de C utilizase esta configuración no daría la geometría experimental que es tetraédrica.

La dificultad de determinar, teóricamente, la geometría tetraédrica del CH_4 , se resolvió considerando que el átomo de C no utiliza los orbitales atómicos puros sino una combinación lineal o mezcla de ellos llamados orbitales híbridos que sí tienen simetría tetraédrica.

Los orbitales híbridos tetraédricos se obtienen por la combinación lineal de los cuatro orbitales atómicos de la capa de valencia ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$). Estos orbitales atómicos híbridos se llaman sp^3 . De tal forma que los cuatro orbitales atómicos $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ generan cuatro orbitales atómicos híbridos (sp^3) que tienen como centro el átomo de C y dirigidos hacia los vértices de un tetraedro.

Ahora bien, para que los orbitales atómicos, de un mismo átomo, se puedan mezclar y formar orbitales híbridos, es necesario que sean de energía muy parecida. Es decir, **orbitales de la misma capa atómica**. Podemos describir la secuencia de formación de los orbitales atómicos híbridos en el átomo de C a partir de los atómicos de la siguiente forma:

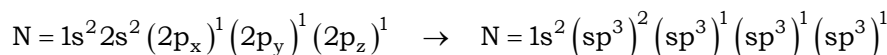


Estos cuatro orbitales híbridos están dirigidos hacia los extremos de un tetraedro y cada uno de ellos acomoda un electrón. Cada electrón, de un orbital híbrido, se aparea con otro electrón, de un átomo de H, que está en el orbital $1s$, para formar un enlace σ por solapamiento del híbrido sp^3 del C con el $1s$ del H. Los cuatro orbitales híbridos del C, solapando con los cuatro orbitales $1s$ de los átomos de H, formarán cuatro enlaces σ que son tetraédricos y explican la geometría del metano CH_4 .

En todos los hidrocarburos saturados (alcanos), como metano, etano, propano, etc., el C presenta geometría tetraédrica. Por lo que el átomo de C utiliza orbitales atómicos híbridos sp^3 lo que explica la geometría tetraédrica de todos los alcanos. Los enlaces sencillos son enlaces- σ , que se

producen por el solapamiento de los orbitales híbridos sp^3 de un C con el orbital híbrido sp^3 de otro átomo de C. Siendo la distancia **C-C de 154 pm**.

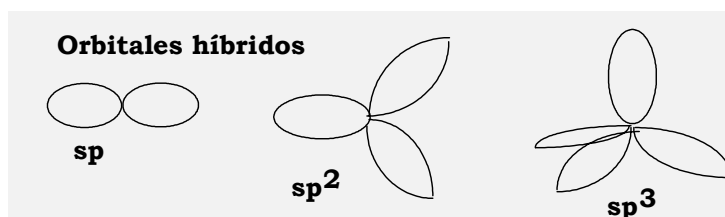
Otro caso similar es la molécula de amoniaco **NH₃**, en la que el átomo de N está unido a tres hidrógenos y tiene geometría piramidal. El átomo de N utiliza orbitales híbridos sp^3 siendo la geometría tetraédrica pero uno de los híbridos tiene un par de electrones y no está enlazado por lo que el N se une sólo a tres átomos de H y la geometría real de la molécula es piramidal:



Tipos de hibridación atómica:

Nº de orbitales atómicos mezclados de una misma capa	Nº de orbitales híbridos y denominación	Geometría espacial de los orbitales híbridos
2 (s,p)	2 (sp)	lineal
3 (s,p,p)	3 (sp^2)	plana triangular
4 (s,p,p,p)	4 (sp^3)	tetraédrica
5 (s,p,p,p,d)	5 ($sp^3d_z^2$) ($sp^3d_{x^2-y^2}$)	bipirámide triangular (cuadrangular)
6 (s,p,p,p, d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$)	6 (sp^3d^2)	octaédrica

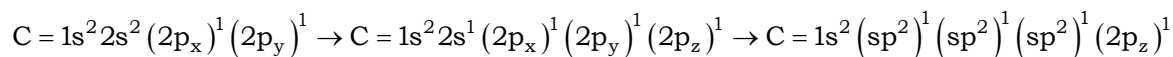
Los orbitales híbridos se usan para obtener una descripción sencilla de los enlaces en las moléculas en términos de la teoría enlace-valencia, aunque, no nos dan, en general, una explicación a priori de la geometría de una molécula. La hibridación de los orbitales atómicos no es un fenómeno; es solamente una herramienta matemática para obtener una descripción aproximada de los enlaces en términos del método enlace-valencia.



Hibridación y enlaces múltiples:

Enlaces dobles: Para analizar el enlace doble vamos a considerar la estructura de la molécula de etileno. El etileno está formado por dos átomos de C unidos por un doble enlace y cada átomo de C unido a dos átomos de H ($H_2C = CH_2$). Los seis átomos están en un mismo plano, siendo la distancia entre los átomos de carbono en el doble enlace, **C=C, de 134 pm**, sensiblemente menores que la distancia C-C, en el enlace sencillo. Con ángulos HCH y CCH de aproximadamente 120°.

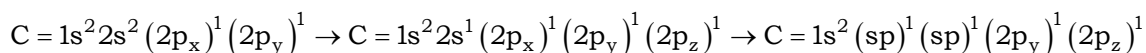
Esta distribución espacial de la molécula de etileno sugiere que los átomos de C utilizan orbitales híbridos sp^2 (**siendo los dos orbitales p los del plano molecular**) con un electrón en cada uno de los tres orbitales híbridos. El cuarto electrón de cada átomo debe ocupar el orbital 2p sin hibridar y que ha de ser el perpendicular al plano de la molécula. Por ejemplo, si el plano de la molécula es el XY tendremos que los orbitales atómicos híbridos sp^2 se forman por combinación de los orbitales 2s, 2p_x y 2p_y.



En la molécula de etileno existen dos tipos de enlaces, un enlace doble C=C y cuatro enlaces sencillos C-H. Los dos átomos de C están unidos por un doble enlace, un enlace σ y un enlace π , y los C-H por enlaces σ . Es decir:

1. El enlace σ C-C estaría formado por el solapamiento del orbital híbrido sp^2 de un átomo de C, con un sólo electrón, con el orbital híbrido sp^2 del otro átomo de C, con un electrón de distinto espín. El solapamiento se produce en la dirección del eje internuclear C-C.
2. El enlace π C-C estaría formado por el solapamiento de los orbitales 2p_z de cada átomo de C, cada uno con un electrón de distinto espín. El solapamiento se produce perpendicularmente al eje internuclear.
3. Cada enlace σ C-H estaría formado por el solapamiento de un orbital híbrido sp^2 , de un átomo de C, con un electrón, con el orbital atómico 1s del átomo de H, con un electrón de espín distinto.

Enlaces triples: El compuesto más sencillo con enlace triple es el etino o acetileno. La estructura del acetileno es $H-C \equiv C-H$. Tiene los cuatro átomos en línea recta, siendo la distancia entre los átomos de carbono de **120 pm**, menor que en doble enlace. Para explicar esta estructura cada átomo de C debe utilizar orbitales híbridos sp que son lineales, siendo el orbital p el del eje internuclear. Si se considera el eje X el internuclear tenemos



Consideramos que hay un electrón sobre cada uno de los orbitales híbridos sp y un electrón sobre cada uno de los orbitales 2p sin hibridar y que son perpendiculares a los híbridos. Enlaces en el acetileno:

1. El orbital híbrido sp de un átomo de C, con un electrón, solapa con otro orbital híbrido sp del otro átomo de C, con un electrón de espín distinto, y forman un enlace σ C-C.
2. Los orbitales atómicos $2p_y$ y $2p_z$, de cada átomo de C, que tienen un sólo electrón y son perpendiculares al eje internuclear (X) solapan ($2p_y-2p_y$; $2p_z-2p_z$) formando dos enlaces π C-C.
3. El otro orbital híbrido sp, de cada átomo de C, con un electrón, solapa con el orbital 1s del H, con un electrón, constituyendo dos enlaces σ C-H.

Enlaces aromáticos: El compuesto aromático más representativo es el benceno C_6H_6 . La estructura molecular del benceno es plana, estando los doce átomos en un mismo plano. Los seis átomos de C forman un hexágono regular y cada átomo de H está unido a un C. La distancia C-C es de 140 pm, comprendida entre el enlace doble y el enlace sencillo.

Para explicar la geometría consideramos que cada átomo de C utiliza tres orbitales híbridos sp^2 , siendo los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ los del plano molecular. Los orbitales utilizados por cada átomo de **$C=1s^2 (sp^2)^1 (sp^2)^1 (sp^2)^1 (2p_z)^1$** , con un electrón en cada orbital híbrido y el cuarto electrón en el orbital $2p_z$ perpendicular al plano molecular.

1. Cada átomo de C está unido a otros dos átomos de C, luego dos de los electrones en dos orbitales híbridos sp^2 de cada C se aparean con los electrones de orbitales híbridos de los átomos de C vecinos y forman en total **seis enlaces σ C-C**.
2. El tercer electrón en el orbital híbrido sp^2 de cada átomo de C se aparea con el electrón de un átomo de H en un orbital 1s formando un enlace σ C-H. Lo que supone en total **seis enlaces σ C-H**.
3. En el anillo hexagonal de seis átomos de C, las distancias C-C hace que los orbitales atómicos $2p_z$ de cada átomo de C, que son perpendiculares al plano del anillo, puedan solapar de costado con sus vecinos para formar **enlaces π C-C**.

Dependiendo de cuales sean los átomos vecinos de C considerados para formar los enlaces π **C-C** tendríamos las dos estructuras de Kekulé. La estructura real se considera un híbrido de resonancia de las dos alternativas. Es importante destacar que el término híbrido utilizado en la descripción del benceno tiene dos significados ligeramente diferentes. En sus enlaces los átomos de C usan orbitales híbridos, que se obtienen por mezcla de orbitales atómicos; las estructura resultantes en conjunto son usadas para formar un híbrido de resonancia, es decir, una mezcla de estructuras.

Existe una relación entre la energía de enlace y el orden de enlace. Tabla de entalpías de enlace de algunas moléculas diatómicas:

Tipo	H ₂	O ₂	N ₂	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂	HF	HCl	HBr	HI
kJ/mol	436	496	944	158	242	193	151	565	431	366	299

Enlace metálico.-

Los metales se caracterizan por tener unas propiedades físicas y químicas muy peculiares que han hecho muy difícil explicar el tipo de enlace entre los átomos metálicos. Los metales presentan un tipo de enlace bastante diferente de los anteriores y mucho más complejo que ha de explicar las siguientes características:

1. Los metales Au, Ag, Pt, etc., están formados por átomos idénticos, es decir, de un mismo elemento químico. Son sólidos o líquidos y los átomos están unidos formando un empaquetamiento muy compacto, siendo los números de coordinación, átomos que rodean a otro desde de 8 hasta 12.

- Los metales son conductores de la electricidad y del calor. Estas propiedades nos indican que los electrones de las capas de valencia se pueden mover a través de todo el metal.

Para comprender el enlace metálico es imprescindible conocer la estructura de los metales. Los metales se presentan fundamentalmente en tres estructuras espaciales: hexagonal compacta, cúbica compacta y cúbica centrada en el cuerpo. Una estructura de empaquetamiento compacto es una estructura en la cual los átomos ocupan el menor volumen total con el menor espacio vacío.

La estructura hexagonal compacta se representa de la siguiente forma: se colocan los átomos formando una capa (A), los átomos de la segunda capa (B) estarían en las depresiones de la primera capa (A), los átomos de la tercera capa se encuentran directamente por encima de los de la primera capa y los de la cuarta capa duplican a los de la segunda, y así sucesivamente. El amontonamiento resultante sería ABABA...Cada átomo tiene tres próximos en el plano inferior, tres en el plano superior y seis en el mismo plano, con lo que el número de coordinación será 12. Son ejemplos el Be, Mg, Zn, Tc y Ru.

La estructura cúbica compacta tiene las capas con el amontonamiento ABCABC...Es decir que la tercera capa (C) se encuentra en las depresiones de la segunda capa (B). El número de coordinación también es 12. Son ejemplos el Al, Cu, Ag, Au, Pt y Pd.

La estructura cúbica centrada en el cuerpo se representa por un átomo en el centro de un cubo y rodeado de ocho átomos en los vértices del cubo. El número de coordinación es 8. Son ejemplos el Fe, Na y K.

La primera teoría sobre el enlace metálico llamada del **"gas electrónico"** fue propuesta por Drude, consideraba que un metal estaba constituido por un conjunto de restos atómicos positivos rodeados de un gas electrónico que se podía mover por todo el metal.

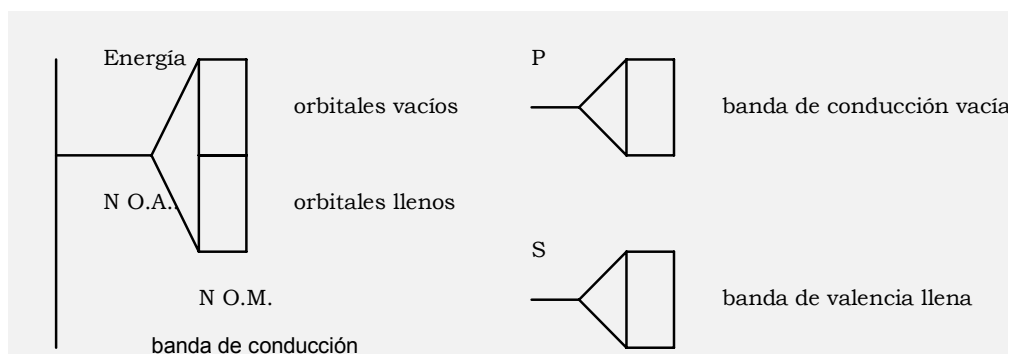
La interpretación más reciente del enlace metálico nos la da la teoría del enlace químico llamada de los orbitales moleculares. La T.O.M. en forma simplificada nos dice que:

- En los compuestos químicos los electrones se encuentran en unos orbitales llamados moleculares ya que envuelven a toda la molécula.
- Los orbitales moleculares se forman por la combinación lineal de los orbitales atómicos, de energía semejante, de los átomos que constituyen la molécula.
- La combinación lineal de dos orbitales atómicos de energía parecida produce dos orbitales moleculares de energía distinta.
- En general si N orbitales atómicos se mezclan en una molécula forman N orbitales moleculares de distinta energía que se distribuyen por toda la molécula.

En el caso de los metales al estar todos los átomos muy próximos si solapan N orbitales atómicos se obtienen N orbitales moleculares que tendrán una energía muy próxima.

Consideremos una muestra de un metal alcalino, por ejemplo, el Na. Cada átomo contribuye con un orbital de valencia (el orbital 3s) y un electrón de valencia en ese orbital. Si hay N átomos en la muestra, entonces los N orbitales 3s solapan para dar N orbitales moleculares, de la cual la mitad están llenos de electrones apareados y la otra mitad vacíos.

Este proceso está de acuerdo con el principio de construcción ya la mitad de los orbitales moleculares, los de menor energía y muy próximos, tienen los N electrones apareados. De tal forma que se llama una banda de conducción a una banda de orbitales moleculares incompletamente llena.



De esta forma se explica la conductividad de los metales. Si a un metal se le aplica una diferencia de potencial entre sus extremos se produce la conducción por la banda de valencia que se transforma en una banda de conducción.

Propiedades eléctricas de las moléculas.-

Las propiedades eléctricas de las moléculas son el **momento dipolar eléctrico** y la **polarizabilidad**, que están relacionadas con las fuerzas intermoleculares, el índice de refracción y la actividad óptica.

Dos cargas iguales y opuestas q y $-q$ separadas por una distancia R tienen un **momento dipolar**, $\vec{\mu} = q\vec{R}$, dirigido desde la carga negativa hacia la positiva, y constituyen un dipolo eléctrico. Vamos a considerar el momento dipolar eléctrico permanente y el momento dipolar inducido por un campo eléctrico. Un campo eléctrico aplicado sobre una molécula distorsiona la estructura electrónica y cambia las posiciones de equilibrio de los núcleos. Esto supone la creación de un momento dipolar adicional con una magnitud proporcional a su separación y a la sensibilidad, o polarizabilidad, de la molécula.

Las moléculas que tienen un **momento dipolar eléctrico permanente** se llaman **moléculas polares**. Los momentos dipolares nos dan información sobre la estructura molecular, y son usados para testar la realidad de las funciones de onda. El cálculo de los momentos dipolares se hace determinando en primer lugar el valor de la constante dieléctrica

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{C}{C_0}$$

La constante dieléctrica que es una magnitud macroscópica y está determinada por el momento dipolar de las moléculas. La siguiente etapa es relacionar la constante dieléctrica a una propiedad molecular, esto se hace introduciendo la polarización, $\vec{P} = (\epsilon_r - 1)\epsilon_0\vec{E}$, que es el momento dipolar promedio por unidad de volumen. Haciendo las transformaciones para una molécula se obtiene una ecuación complicada que relaciona la magnitud macroscópica ϵ_r con la molecular $\vec{\mu}$.

Las moléculas no polares pueden adquirir un momento dipolar eléctrico en un campo eléctrico como resultado de la distorsión de sus distribuciones electrónica y posiciones nucleares. Mientras mayor sea el campo mayor es la magnitud del momento inducido en cada molécula, $\vec{\mu}_{\text{inducido}} = \alpha\vec{E}^*$, la constante alfa se llama la **polarizabilidad de la molécula**. En general el momento inducido depende de la orientación de la molécula, con respecto al campo. La polarizabilidad contribuye a la polarización: $\vec{P} = N\vec{\mu}_{\text{inducido}} = \alpha N\vec{E}^*$

La polarización total de una muestra es la suma de esta contribución y de la procedente del momento dipolar permanente:

$$\vec{P} = N\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right)\vec{E}^*$$

Fuerzas intermoleculares.-

Las fuerzas intermoleculares o fuerzas atractivas de Van der Waals entre las moléculas, están relacionadas con las propiedades eléctricas de las moléculas. También se las conoce como enlaces químicos débiles. Los enlaces químicos débiles son fundamentalmente aquellos formados entre sistemas que estando separados tienen estabilidad química. Como guía podemos considerar un enlace químico débil si su energía está por debajo de 100 kJ/mol y los enlaces iónicos o covalentes están por encima de los 200 kJ/mol.

Interacciones dipolo-dipolo: Cuando dos moléculas polares se aproximan, sus dipolos interactúan y afecta a su energía potencial (atractiva $\uparrow\downarrow$ y repulsiva $\uparrow\uparrow$). Si las moléculas pueden adoptar todas las orientaciones relativas con igual probabilidad, entonces la energía de orientación promedio será cero porque la interacción atractiva se cancela con la repulsiva. La energía de interacción promedio entre dos moléculas polares es

$$E_{\text{dipolo-dipolo}} = -K_e \frac{2}{3kT} \frac{\vec{\mu}_1\vec{\mu}_2}{R^6}$$

A 25°C la energía de interacción promedio para pares de moléculas con un momento dipolar de valor $1D=3,336 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ y a una separación de 300 pm es de $-1,4 \text{ kJ/mol}$.

Interacciones dipolo/dipolo-inducido: Una molécula polar próxima a otra molécula polarizable (polar o no polar) le induce un dipolo a ésta. Este dipolo inducido interactúa con el dipolo permanente de la primera molécula, y las dos se atraen. La intensidad de la interacción depende del momento dipolar de la molécula polar y de la polarizabilidad de la segunda molécula. La energía de interacción promedio cuando la separación es R

$$E_{d-d'} = -K_e \frac{\mu_1^2 \alpha_2}{R^6}$$

Interacciones dipolo-inducido/dipolo-inducido: Considera dos moléculas polares separadas por una distancia R. Aunque no tienen momento dipolar permanente las posiciones de sus electrones están cambiando (con un tiempo promedio correspondiente a las distribuciones electrónicas dadas por los orbitales moleculares). Como consecuencia se puede considerar que se forman dipolos instantáneos que están constantemente cambiando en magnitud y dirección.

Supongamos que una molécula oscila en una distribución electrónica que origina un dipolo instantáneo de momento μ_1^* . Este dipolo polariza la otra molécula y le induce un momento dipolar instantáneo μ_2^* . Los dos dipolos experimentan una atracción.

Esta interacción dipolo-inducido/dipolo-inducido se llama también interacción de **dispersión**. La intensidad de la interacción de dispersión depende de la polarizabilidad de la primera molécula porque el **momento dipolar instantáneo** μ_1^* depende de la disminución del control de la carga nuclear sobre los otros electrones. También depende de la polarizabilidad de la otra molécula porque el valor de μ_2^* depende de lo que puede ser inducida. El campo electrostático originado desde éste dipolo instantáneo es proporcional al momento dipolar instantáneo $\mu_1^* \cdot R^{-3}$. El efecto sobre átomos muy próximos será que los electrones de estos serán desplazados con respecto a su núcleo y, por tanto, se inducirán un campo electrostático y un momento dipolar inducido $\mu_2^* = \alpha \cdot R^{-3}$.

La expresión para calcularla viene dada por la expresión de London (1930) en la que, I_1 y I_2 , son las energías de ionización.

$$E_{\text{dispersión}} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2 \{I_1 I_2 / (I_1 + I_2)\}}{R^6}$$

Análisis de las fuerzas intermoleculares: todos los átomos y las moléculas, bajo condiciones de temperaturas suficientemente bajas y/o presiones altas, formarán fases líquidas y después fases sólidas. El elemento químico He es la especie más difícil de condensar ya que se hace líquido a 4,2 K. Este proceso de condensación nos lleva a que **para condensar los átomos y las moléculas deben de existir unas fuerzas atractivas o intermoleculares que los mantengan unidos**. Sin embargo, para los gases nobles ésta teoría no explica su condensación ya que estos gases no poseen dipolos atómicos. De la misma forma pasaría para las moléculas que se condensan y no son polares (CO_2) por lo que no tienen un momento dipolar.

Sust.	He	Ne	Ar	Kr	Xe	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂	H ₂	N ₂	O ₂	HF	HCl	HBr	HI	H ₂ O	H ₂ S
Fus. °C	-270	-249	-189	-157	-112	-220	-101	-7	114	-259	-210	-218	-93	-114	-89	-51	0	-86
Eb. °C	-269	-246	-186	-153	-108	-188	-34	59	184	-253	-196	-183	20	-85	-67	-35	100	-60

Interacción por enlace de hidrógeno.-

La existencia del enlace de hidrógeno se pone de manifiesto analizando las temperaturas de ebullición de una serie de compuestos que contienen hidrógeno.

Sust.	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te	HF	HCl	HBr	HI	NH ₃	PH ₃	AsH ₃	SbH ₃	CH ₄	SiH ₄	GeH ₄	SnH ₄
Eb. °C	100	-60	-41	-1,8	20	-85	-67	-35	-33	-87,7	-62,4	-18	-162	-120	-88	-52

1. El punto de ebullición del agua es muy superior al del sulfuro de hidrógeno, siguiendo la línea ascendente del grupo del O, sin embargo ésta última molécula tiene muchos más electrones y por lo tanto las fuerzas de London más intensas que las del agua.
2. El amoníaco y el fluoruro de hidrógeno también tienen puntos de ebullición superiores que los análogos compuestos hidrogenados de sus congéneres.

Los inusualmente altos puntos de ebullición del agua, del fluoruro de hidrógeno y del amoníaco sugieren que hay fuerzas inusualmente altas entre sus moléculas.

Decimos que las fuerzas intermoleculares intensas entre las moléculas de amoníaco, de agua y de fluoruro de hidrógeno son el resultado de una interacción superior a las fuerzas intermoleculares conocidas y se denomina interacción por enlace de hidrógeno.

“Un enlace de hidrógeno es la unión formada por un átomo de hidrógeno estando entre dos átomos muy electronegativos tales como el F, O y N”.

Sólo el O, F y N son suficientemente electronegativos para que tenga lugar el enlace de hidrógeno en moléculas neutras. La clave para la formación de un enlace de hidrógeno es la naturaleza fuertemente polar del enlace H-A cuando A es fuertemente electronegativo. *La carga positiva, parcialmente resultante, sobre el H puede atraer los pares de electrones libres de un átomo próximo B, especialmente si éste átomo es tan electronegativo que también tiene una carga parcial negativa alta. El H es único en formar este tipo de enlace porque al ser tan pequeño y tener un sólo electrón el átomo B se puede aproximar mucho al H e interaccionar fuertemente.*

Los únicos casos importantes son:

O-H...O; O-H...F; O-H...N; F-H...O; F-H...F; F-H...N; N-H...O; N-H...F; N-H...N

La intensidad de un enlace de hidrógeno O-H...O es de aproximadamente 20 kJ/mol que es sólo una fracción de la intensidad de un enlace normal O-H, que es de 463 kJ/mol.

Ejemplos de enlace de hidrógeno:

1. El enlace de hidrógeno es la causa de que el agua sea un líquido a temperaturas de 0° a 100°C y presión 1 atm.
2. El enlace de hidrógeno en conjunción con las fuerzas ion-dipolo es responsable de la hidratación de los oxoaniones en disolución y en hidratar las sales.
3. El enlace de hidrógeno juega un papel muy importante en la determinación de la forma de moléculas biológicas y en sus propiedades. Las formas de las moléculas proteínicas, las cuales gobiernan las reacciones químicas en las células vivas, están determinadas por los puentes de hidrógeno.
4. El enlace de hidrógeno es la fuerza que mantiene unidas las dos cadenas de la molécula de DNA, y es una llave para comprender la replicación de organismos.

Relación entre las propiedades de los compuestos químicos y el tipo de enlace.-

Estructura:

1. Los compuestos iónicos se presentan en estado sólido y no forman moléculas sino retículos cristalinos tridimensionales. La estructura cristalina depende fundamentalmente de dos factores, de la relación del tamaño de los iones y de la electroneutralidad. Los iones en los cristales tienen números de coordinación desde 4 hasta 8. Son ejemplos las sales NaCl, CsCl, CaF₂, etc.
2. Los compuestos covalentes se presentan en los tres estados, sólido, líquido y gas, y la estructura es de moléculas discretas (pocos átomos) o de macromoléculas (miles de átomos). Son ejemplos de moléculas discretas el H₂O y el NH₃ y de macromoléculas el diamante, grafito, cuarzo, mica y asbesto. La geometría molecular depende del número de pares de electrones que rodeen al átomo central, en el modelo VSEPR, o del tipo de hibridación utilizado por el átomo central para que el sistema molecular sea el más estable.
3. Los metales se presentan en estado sólido y líquido (Hg) siendo sus estructuras de redes cristalinas tridimensionales compactas (cúbica centrada en el cuerpo, cúbica compacta y hexagonal compacta) con elevados números de coordinación desde 8 hasta 12.

Puntos de fusión y ebullición:

1. Los compuestos iónicos, que son sólidos, tienen relativamente altas temperaturas de fusión que están relacionados con la energía de la red cristalina (energía reticular) ya que al fundirlos ésta red se desmorona.
2. Los compuestos covalentes moleculares son, en general, líquidos y gases y las temperaturas de ebullición son bajas ya que están relacionadas con las fuerzas intermoleculares que son relativamente pequeñas. Los que presentan temperaturas de fusión o ebullición más altas son los que poseen momentos dipolares superiores. Los covalentes macromoleculares son todos sólidos con temperaturas de fusión muy altas.

3. Los metales que son sólidos, excepto el mercurio, tienen temperaturas de fusión relativamente altas desde 301 K (Cs) hasta 3683 K (W).

Solubilidad:

1. Los compuestos iónicos se disuelven en disolventes polares y con alta permitividad relativa (constante dieléctrica). El agua es un disolvente bueno de los compuestos iónicos, así como el amoníaco y no se disuelven en disolventes no polares como benceno, tolueno y acetona. Al disolver un compuesto iónico éste se rompe y lo que tenemos en la disolución son los iones que constituyen el compuesto iónico.
2. Los compuestos covalentes moleculares, que sean polares, se disuelven en disolventes que sean también polares. Por ejemplo, el HCl en H₂O. Y los compuestos covalentes moleculares, que sean apolares, se disuelven en disolventes que sean también apolares. Por ejemplo, el yodo en tetracloruro de carbono (I₂ en CCl₄). Es decir, los compuestos polares se disuelven en disolventes polares y los compuestos apolares en disolventes apolares (lo semejante disuelve a lo semejante). Los compuestos covalentes polares al disolverlos en disolventes polares se rompen los enlaces y los apolares no rompen los enlaces y permanecen en forma molecular.
3. Los metales solamente se disuelven en estado líquido en otros metales constituyendo aleaciones.

Conductividad eléctrica:

1. Los compuestos iónicos, en estado sólido, no son conductores de la corriente eléctrica y sí son conductores en estado fundido y disueltos en disolventes polares. La conducción se debe a la existencia de iones en las fases líquida o disuelta. Se dice que son conductores de segunda especie, ya que conducen la electricidad por iones y no por electrones.
2. Los compuestos covalentes en general no son conductores.
3. Los metales son muy buenos conductores.

Ejercicios del tema "enlace químico":

- 1)** Escribe las estructuras de Lewis y utilizando el modelo VSEPR predice la geometría de los átomos centrales en los siguientes compuestos: a) fluoruro de hidrógeno; b) amoníaco; c) metano; d) etanol; e) metilamina y f) ácido fórmico. [a) lineal; b) pirámide triangular; c) tetraédrica; d) Los dos C tetraédrica; e) el C tetraédrica y el N pirámide triangular; f) el C triangular plana]
- 2)** Escribe las estructuras resonantes de: a) ion nitrito; b) ozono; c) ion metanoato; d) ion nitrato; e) ion perclorato y f) ion fosfato.
- 3)** Usando las estructuras de Lewis y el modelo VSEPR predice la forma de cada una de las siguientes moléculas e iones: a) CS₂; b) N₂O; c) Cl₂O; d) PF₄; e) XeF₄; f) SnF₄; g) CH₃⁺. [a) lineal; b) lineal; c) angular; d) esfenooidal; e) cuadrada plana; f) tetraédrica; g) triangular]
- 4)** Para cada molécula o ion escribe las estructuras de Lewis, indica el número de pares de electrones libres sobre el átomo central e identifica la forma geométrica: a) TeH₂; b) BrO₃⁻; c) IF₅; d) H₂O; e) SO₂. [a) 2 pares, angular; b) 1 par, pirámide triangular; c) 1 par, pirámide cuadrangular; d) 2 pares, angular; e) 1 par, angular]
- 5)** Explica si se forman enlaces sigma, enlaces pi o ninguno por solapamiento de los orbitales dados sobre átomos vecinos. Suponemos el eje internuclear el eje z: a) (1s; 2p_z); b) (2p_y; 2p_y); c) (3s; 4p_z); d) (2p_x; 2p_z). [a) sigma; b) pi; c) sigma; d) ninguno]
- 6)** Explica la hibridación de los átomos centrales en las siguientes moléculas: a) SF₄; b) BCl₃; c) (CH₃)₂Be; d) CH₃COOH. [a) sp³d; b) sp²; c) sp; d) sp³ y sp²]
- 7)** Escribe las estructuras electrónicas de Lewis, predice mediante el modelo VSEPR la geometría de las moléculas y los orbitales híbridos utilizados por los átomos centrales de las siguientes moléculas e iones: etano (C₂H₆), etileno (C₂H₄), acetileno (C₂H₂), benceno (C₆H₆), tetróxido de dinitrógeno (N₂O₄), ion carbonato (CO₃²⁻), cloruro de nitrosilo (ClNO), ácido nitroso (HNO₂), ácido nítrico (HNO₃). [Los C del etano sp³ tetraédricos; los C del etileno sp² triangular plana; los C del acetileno sp lineal; los C del benceno sp² triangular plana; los N del N₂O₄ sp² triangular plana; el C del ion carbonato sp² triangular plana; el N del ClNO sp² triangular plana; el N del HNO₂ sp² triangular plana y el O unido al H sp³; el N del HNO₃ sp² triangular plana]
- 8)** Analiza entre los siguientes pares de sustancias cuál tiene más temperatura de fusión o de ebullición: a) BeO y BeCl₂; b) MgO y BeO; c) NaCl y KCl; d) HF y HCl; e) Cl₂ y Br₂; f) CH₄ y C₂H₆; g) Ne y Xe. [a) BeO; b) BeO; c) NaCl; d) HF; e) Br₂; f) C₂H₆; g) Xe]
- 9)** Escribe las *estructuras electrónicas* y determina la *geometría molecular*, mediante el método VSEPR, de las especies: CO₂ ; (NO₃)¹⁻ ; (ClO₄)¹⁻ ; H₃O⁺. [lineal; tetraédrica; pirámide triangular]
- 10)** Sean los siguientes compuestos:

Compuestos	MgO	BaO	I ₂	Br ₂	HI
T. Fusión (°C)	2.802	1.923	114	-7	-51

Explica, basándote en el tipo de enlace, las diferencias de temperatura de fusión. Analiza los que se disolverán mejor en el agua.

- 11)** Tomando como base la teoría de enlace-valencia analiza: a) la geometría de la molécula de etileno; b) la formación del triple enlace C≡C.

- 12)** Escribe las *estructuras electrónicas* y determina la *geometría molecular*, mediante el método VSEPR, de las especies: SO₃; (SO₄)²⁻; (ClO₃)¹⁻; HCN. [triangular; tetraédrica; pirámide triangular; lineal]

- 13)** Sean los siguientes compuestos:

Compuestos	MgO	BaO	HF	HCl	HBr	HI
T. Fusión (°C)	2.802	1.923	-	-	-	-
T. Ebullición (°C)	-	-	20	-85	-67	-35

Explica el tipo de enlace en cada compuesto, analiza las causas de las diferencias en las temperaturas de fusión y de ebullición e indica los que se disolverán mejor en el agua.

- 14)** Explica: a) las causas de la estructura en los compuestos iónicos; b) tomando como base la teoría de enlace-valencia la geometría de la molécula de benceno.

15) Sean las especies: **KBr**; **NaCl**; **CF₄**; **I₂**. *Explica*: a) el tipo de enlace entre sus átomos; b) en qué disolventes líquidos se disolverán (C₆H₆; NH₃; CCl₄; H₂O); c) cuáles tendrán mayores temperaturas de fusión.

16) Tomando como base la teoría de enlace-valencia **analiza**: a) las diferencias entre los **enlaces** σ y π ; b) el doble enlace **C=C**.

17) Haga un esquema del ciclo de Born-Haber para el NaCl. Calcule la energía reticular del NaCl_(s) a partir de los siguientes datos: Entalpía de sublimación del sodio (108 kJ/mol), entalpía de disociación del cloro (243,2 kJ/mol), entalpía de ionización del sodio (495,7 kJ/mol), afinidad electrónica del cloro (-348,0 kJ/mol) y entalpía de formación del cloruro de sodio (-401,8 kJ/mol).

TERMOQUÍMICA

- Introducción a la termodinámica: sistemas, variables y funciones de estado
- Concepto de **energía interna de un sistema**, de **trabajo** y de **calor**
- Enunciado e interpretación del **primer principio de la termodinámica**
- Calor de una reacción química a volumen constante, Q_v , y a presión constante, Q_p .
- Concepto de **entalpía**. Ejemplos de cálculo y relación entre Q_p y Q_v
- **Entalpías de reacción y de formación**.
- **Ley de Hess**: su significado e importancia
- Espontaneidad de las reacciones químicas. **Segundo principio de la termodinámica**. La entropía desde el punto de vista molecular.
- **La energía libre de Gibbs**. Significado físico de la función de Gibbs. Dependencia de la función de Gibbs con la presión y la temperatura.

EQUILIBRIO QUÍMICO

- Constante de equilibrio. Relación entre $\Delta_r G^\circ$ y K_{eq}
- Relación entre la constante de equilibrio y las presiones parciales, las fracciones molares y las concentraciones de las sustancias.
- Estudio de los factores que afectan al equilibrio químico. **Principio de Le Chatelier**

CINÉTICA QUÍMICA

- Velocidad de reacción. Ley de velocidad. Constantes de velocidad y temperatura.
- **Teoría del estado de transición**. Mecanismo de las reacciones químicas. Principio de estados de equilibrio detallado. Influencia de un catalizador en el mecanismo y en la energía de activación de una reacción química

PROBLEMAS PROPUESTOS de "Termoquímica. Equilibrio químico. Cinética química".

PROBLEMAS RESUELTOS.**Termoquímica.-****Introducción a la termodinámica: sistemas, variables y funciones de estado.-**

La termodinámica es la Ciencia que estudia las transformaciones de energía, una parte de ella es la termoquímica, que estudia los cambios de energía que se producen en las reacciones químicas.

Con el desarrollo de las teorías atómica y molecular la termodinámica experimentó un desarrollo en su interpretación molecular, o una base molecular. Este campo se llama termodinámica estadística porque relaciona las propiedades moleculares promediadas con las propiedades termodinámicas macroscópicas, como la temperatura y la presión.

Los cambios de energía, en las reacciones químicas, dependen de las condiciones en que estas se realicen y de las variables que le afecten. Para analizar los cambios energéticos con rigurosidad es necesario definir los conceptos de sistema, variables y funciones de estado y analizar los tipos.

Sistema: Es la parte de universo donde se produce una reacción química. Por ejemplo, un tubo de ensayo o un vaso de reacción. Lo que está fuera del sistema son los alrededores o entorno del sistema. **Tipos de sistemas:**

- 1) **Sistema abierto** es aquel que permite transferir materia y energía entre el sistema y sus alrededores. Es decir, en el sistema pueden entrar y salir materia y energía.
- 2) **Sistema cerrado** es aquel que no permite transferir materia entre el sistema y sus alrededores, pero sí energía. Es decir, en el sistema no puede entrar ni salir materia pero sí energía.
- 3) **Sistema aislado** es aquel que no permite transferir materia ni energía entre el sistema y sus alrededores. Por tanto, es un sistema cerrado que no tiene contacto mecánico ni térmico con los alrededores del sistema.
- 4) **Sistema adiabático** es un sistema cerrado que no intercambia energía calorífica con sus alrededores.

Variables: Son los parámetros físicos que determinan el estado de un sistema. Por ejemplo, un gas encerrado en un recipiente, formado por distintas sustancias, está determinado por las variables presión, volumen, temperatura y la composición química del sistema, que se especifica por la concentración de sus componentes (P, V, T, n_i, c_i). Por tanto, son ejemplos de variables la presión, el volumen, la temperatura, la concentración, la fracción molar y la molalidad. División de variables:

- 1) **Variables extensivas** son las que dependen de la cantidad de sustancia presente en el sistema.

- 2) **Variables intensivas** son las que no dependen de la cantidad de sustancia presente en el sistema.

Para determinar si una variable es extensiva o intensiva, dividimos mentalmente el sistema en dos partes, y si en cada una de las partes la variable es la misma, que en el todo, quiere decir que no depende de la cantidad de sustancia presente. Y decimos que la variable es intensiva. Por ejemplo, considera un gas en un recipiente, si lo dividimos mentalmente en dos partes, cada parte respecto del todo tiene la misma temperatura, la misma presión, la misma concentración pero distinta cantidad de sustancia y distinto volumen.

Son ejemplos de variables extensivas el volumen (V), la cantidad de sustancia (n), la energía interna del sistema (U), la entalpía (H), la entropía (S) y la energía libre de Gibbs (G). Son ejemplos de variables intensivas la temperatura (T), la presión (P) y la concentración (mol/L). Las variables que caracterizan el estado de un sistema no son independientes y las relaciones que expresan sus dependencias se llaman ecuaciones de estado del sistema. Por ejemplo, la ecuación de estado de los gases $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$

Funciones de estado: Son las variables que dependen únicamente del estado actual del sistema y son independientes del camino por el que ha sido obtenido. Es decir, son independientes del tipo de transformación. Una propiedad matemática de una función de estado es que su diferencial se puede integrar: $\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U$

De esta expresión se obtiene que **U** es independiente del camino seguido entre los estados inicial y final 1 y 2 y depende sólo de los estados inicial y final.

Son ejemplos de funciones de estado la presión, la temperatura, el volumen, la energía interna, la entalpía, la energía libre de Gibbs y la entropía.

Y no son funciones de estado el calor (Q) y el trabajo (W), ya que estas dos funciones o variables están relacionadas con el tipo de transformación de un sistema entre dos estados. **El trabajo y el calor se definen sólo para procesos en los que la energía se transfiere entre un sistema y sus alrededores.**

Por lo que, *no decimos que un sistema tiene una cantidad de calor o tiene una cantidad de trabajo, sino que el paso de un sistema de un estado a otro ha generado o ha necesitado para la transformación una determinada cantidad de calor o de trabajo. Aunque un sistema en un estado dado tiene una cierta cantidad de energía, no posee trabajo o calor:*

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U \Rightarrow \oint dU = 0$$

$$\int_1^2 \delta W = W \neq W_2 - W_1 \Rightarrow \oint \delta W \neq 0$$

$$\int_1^2 \delta Q = Q \neq Q_2 - Q_1 \Rightarrow \oint \delta Q \neq 0$$

Concepto de Energía Interna de un Sistema: La energía interna de un sistema **es la suma de** las siguientes energías

1. La **energía cinética interna de las partículas del sistema**. La energía cinética interna del sistema se define como la suma de las energías cinéticas de las partículas relativas al centro de masas del sistema $\sum_i E_{c(i)} = \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i'^2$. Es una propiedad del cuerpo, independiente del observador y distinta de la energía cinética traslacional del sistema.
2. La **energía potencial interna asociada a las fuerzas internas que son la causa de sus interacciones**. A causa del término de acoplamiento de la energía potencial, las energías de las partículas individuales no están bien definidas, únicamente la de todo el sistema.
3. La suma de la **energía interna de cada partícula:** energías de rotación, vibración, electrónica, etc.

Cuando un sistema de partículas no está aislado, las fuerzas externas pueden variar la energía interna del sistema realizando un trabajo sobre las partículas del sistema. La **Energía Interna U:**

$\sum_i E_{c(i)} + \sum_{ij} E_{p(ij)} + \sum_i E_{\text{interna}(i)}$. La variación de la energía interna de un sistema en un proceso

viene dado $\Delta U = W_{\text{externo}} = \sum_{i=1}^N \int \vec{F}_{i(\text{ext})} \cdot d\vec{r}_i$

Si la energía interna se define como **"la energía almacenada en un cuerpo y que su cambio durante un proceso se mide por el trabajo externo realizado sobre el cuerpo"**, ésta definición es bastante imprecisa, ya que le falta correlación con la estructura del cuerpo y no indica cómo se mide U , solamente su cambio.

En los sistemas químicos existen un número de partículas del orden del número de Avogadro, con propiedades bien definidas (masa, carga, espín, etc.), y que estas partículas están sujetas a las interacciones mutuas (gravitatoria, eléctrica, magnética, etc.). Basándose en la evidencia empírica, se introducen nuevos conceptos y se relacionan con la estructura interna del cuerpo. La energía interna permanece igual pero el **trabajo externo** ha de incluir todas las formas de intercambio de energía entre un sistema y sus alrededores y normalmente se pone

$$W_{\text{externo}} = W_{\text{mecánico}} + Q$$

Para un gas ideal ΔU **depende sólo de la temperatura**, y es independiente de la presión y del volumen.

Concepto de trabajo mecánico: Se define el trabajo como la energía transferida a un sistema desde los alrededores (o a la inversa) como resultado de un cambio o modificación de la configuración o forma del sistema por la acción de fuerzas externas que actúan sobre el sistema. Es decir, **el trabajo es la energía transferida entre el sistema y sus alrededores debido a que entre los dos hay fuerzas en desequilibrio**.

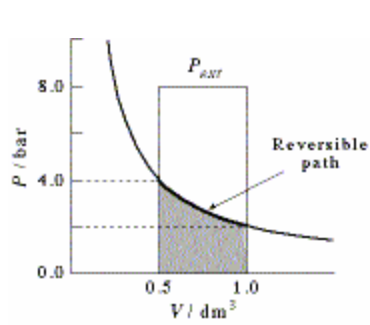
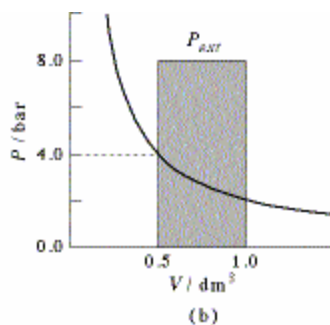
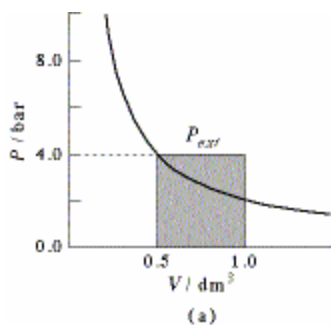
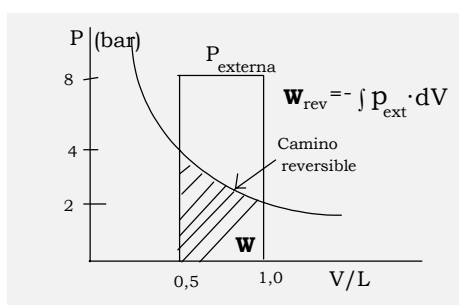
Si aumenta la energía del sistema por el trabajo decimos que se ha realizado trabajo **sobre el sistema** (W_{sobre}) por los alrededores. Por el contrario si la energía del sistema disminuye por el trabajo decimos que el sistema realiza trabajo sobre los alrededores o que el trabajo es realizado **por el sistema** (W_{por}). Un ejemplo de trabajo en química ocurre durante la expansión o compresión de un gas debido a la diferencia de presión ejercida por el gas y sobre el gas.

En los **procesos químicos** el trabajo se pone de manifiesto de distintas formas:

- 1) Si intervienen gases en la reacción química, es decir, se producen gases o se consumen, entonces se realiza un trabajo de expansión o compresión.
- 2) Si hay intercambio de electrones en los procesos químicos, llamados de oxidación-reducción, se realiza trabajo eléctrico.

El trabajo de expansión o compresión, realizado sobre un sistema, si la P_{ext} no es constante durante el proceso $W_{\text{sobre}} = \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext}} dV = W_{\text{por}}$

En el gráfico se demuestra una compresión isoterma de un gas, desde 1 dm³ hasta 0,5 dm³ y presión interna desde 2 bar hasta 4 bar.



Si se realiza reversiblemente se requiere la cantidad mínima de trabajo, ya que en un proceso de compresión reversible la presión externa es infinitesimalmente superior a la interna.

Si el proceso de compresión se realiza de manera no reversible utilizando una presión externa mayor el trabajo será mayor. El área rayada representa el trabajo mínimo necesario para comprimir el gas.

Cuando el gas está **en equilibrio** durante toda la compresión podemos sustituir la P_{ext} por la presión del gas (P_{gas}). Si P_{ext} y P_{gas} son distintos infinitesimalmente en todo el proceso se llama proceso reversible porque se puede invertir en cualquier momento. En procesos reversibles e isotérmicos

$$W_{\text{rev}} = -\int_{V_i}^{V_f} P_{\text{gas}} \cdot dV = -\int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} \cdot dV = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \cdot \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Sin embargo, esta interpretación es demasiado restrictiva porque hay muchos otros mecanismos para realizar un trabajo externo en los que no varía necesariamente el volumen o forma del sistema. Por ejemplo, una larga serie de interacciones, tales como fuerzas externas eléctrica y magnética, pueden actuar por todo el cuerpo (conducción eléctrica, polarización eléctrica de un dieléctrico, presión de radiación, compresión magnética de un plasma, inducción magnética, etc.), realizando un trabajo externo sin modificar necesariamente los límites, pero modificando la estructura interna del sistema. En estos casos el trabajo puede expresarse en función del cambio de parámetros macroscópicos (tales como polarización o la imanación del cuerpo) que están relacionados con la estructura interna del sistema, y las propiedades de sus partículas (tales como la polarizabilidad eléctrica o los momentos magnéticos).

Concepto de Calor: El calor (Q) se define empíricamente como la energía transferida desde un cuerpo a otro como consecuencia de su diferencia de temperatura, sin realizar necesariamente algún trabajo. Aunque esta afirmación es básicamente correcta, no precisa la naturaleza del mecanismo por el cual se transfiere la energía.

Sería más informativo afirmar que: *“El calor corresponde a la transferencia de energía a través de la frontera (superficie) de un cuerpo (sistema) debida a las colisiones entre las moléculas del cuerpo y las del medio cuando las energías moleculares medias (temperatura) del cuerpo y del medio son diferentes”.*

Así la transferencia de energía, llamada calor, implica una multitud de intercambios microscópicos de energía debidos a las colisiones elásticas e inelásticas de partículas externas con las partículas del sistema, resultando un cambio en las energías de sus partículas (traslacional, rotacional, vibratoria, electrónica, etc.) y por lo tanto *la transferencia de energía por calor es esencialmente un efecto de superficie.*

La energía transferida como calor se propaga por conducción y/o convección. La propagación del calor por convección se hace por masas móviles, tales como gases y líquidos, reproduce por las diferencias de densidad dentro (o fuera) del cuerpo, produciendo un calentamiento gradual (enfriamiento) de todo el cuerpo.

Enunciado e interpretación del primer principio de la termodinámica.-

En 1850 Rudolf Clausius publicó el primer su primer trabajo sobre la teoría del calor, en la que desechaba la teoría del calórico y consideraba que la energía de un sistema U es una función de estado termodinámica.

El trabajo W y el calor Q tienen una propiedad que los hace muy diferentes de la energía U . El trabajo y el calor no son funciones de estado, sin embargo, la energía sí lo es. Una propiedad matemática importante de una función de estado es que su diferencial se puede integrar:

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U$$

El valor U_2-U_1 es independiente del camino tomado entre los estados inicial y final, depende solamente de los valores en los estados inicial y final.

La energía interna, U , tiene que ser una función de estado, porque si no lo fuera, al pasar de un estado inicial a otro final y luego al mismo estado inicial la energía interna ya no sería la misma, y tendríamos:

$$\text{Si } \Delta U \neq 0 \Rightarrow U_1(pVT)_1 \rightarrow U_2(pVT)_2 \rightarrow U'_1(pVT)_1 = U_1 + \delta U$$

Donde la energía interna generada δU podría transformarse en trabajo útil. Sin embargo, experimentalmente se sabe que el movimiento perpetuo no se puede construir, es decir, mediante un mecanismo cíclico paso de un estado inicial a otro final y vuelta al inicial obtener energía inde-

finidamente. Por lo que estamos forzados a concluir que **la energía interna es una función de estado**.

El primer principio de la termodinámica es en su esencia una exposición de la ley de conservación de la energía.

Enunciado del primer principio de la termodinámica para un sistema cerrado:

"Cuando un sistema cambia desde un estado inicial a otro final, en un sistema cerrado, la variación de energía interna del sistema es igual a la suma del trabajo realizado sobre el sistema más el calor absorbido por el sistema".

$$\Delta U = Q_{\text{abs}} + W_{\text{sobre}} = Q_{\text{abs}} - W'_{\text{por}}$$

$$\Delta U = Q_{\text{abs}} - (W'_{\text{mecánico}} + W'_{\text{eléctrico}}) = Q_{\text{abs}} - (p\Delta V + It\varepsilon)$$

Enunciado para un sistema adiabático:

"Cuando un sistema cambia desde un estado inicial a otro estado final, en un proceso adiabático ($Q=0$), la cantidad de trabajo realizado sobre el sistema es siempre el mismo, independientemente del modo empleado".

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W_{\text{sobre(adiabático)}} = -W'_{\text{por(adiabático)}}$$

Como la energía interna es una función de estado obtenemos para el calor:

$$\Delta U_{\text{adiabático}} = \Delta U_{\text{cerrado}}$$

$$\Delta U_{\text{adiabático}} = W_{\text{sobre(adiabático)}} = Q_{\text{ab}} + W_{\text{sobre}} = Q_{\text{ab}} - W'_{\text{por}} = -W'_{\text{por(adiabático)}}$$

$$Q_{\text{ab}} = W_{\text{sobre(adiabático)}} - W_{\text{sobre}} = -W'_{\text{por(adiabático)}} + W'_{\text{por}}$$

Enunciado para un sistema aislado:

"Cuando un sistema cambia desde un estado inicial a un estado final, en un sistema aislado, supone que la variación de la energía interna sea cero".

$$\Delta U = 0 = Q_{\text{abs}} + W_{\text{sobre}} = Q_{\text{abs}} - W'_{\text{por}}$$

El Primer Principio expresa un balance en la transferencia de energía entre un sistema y sus alrededores, que es básicamente el principio de conservación de la energía. Sin embargo, desde un punto de vista práctico, *el Primer Principio es realmente una regla para calcular, utilizando parámetros macroscópicos, el cambio de energía interna de un sistema en un proceso, sin una consideración explícita de su estructura interna.*

Base experimental del Primer Principio: se ha establecido que el calor y el trabajo son dos caminos equivalentes para cambiar la energía de un sistema. El sistema puede ganar o perder energía de cualquier tipo. Así, por ejemplo, en un sistema adiabático, que es un sistema que no intercambia energía calorífica con el medio ambiente, se produce el mismo aumento de temperatura si realizamos el mismo trabajo sobre él, aunque el trabajo sea eléctrico ó mecánico.

Criterios de signos:

W_{sobre} significa trabajo realizado **sobre el sistema** ($W_{\text{sobre}} = -W'_{\text{por}}$).

$Q_{\text{absorbido}}$ significa el calor suministrado al sistema.

Cuando $Q_{\text{absorbido}}$ y W_{sobre} son positivos significa que la energía ha sido suministrada al sistema como calor o como trabajo y ha contribuido al aumento de la energía interna.

Cuando $Q_{\text{absorbido}}$ y W_{sobre} son negativos significa que la energía del sistema ha disminuido como calor o como trabajo y ha contribuido a la reducción de energía interna.

Ejemplos:

$W_{\text{sobre}} = 10 \text{ J}$ significa que han sido suministrados al sistema 10 J de energía haciendo trabajo sobre él. $Q = 10 \text{ J}$ significa que el sistema ha ganado 10 J de energía como energía calorífica. $W'_{\text{por}} = 10 \text{ J}$ significa que el sistema ha perdido 10 J de energía haciendo trabajo, sería trabajo por el sistema sobre el medio ambiente. Significaría también que sobre el sistema se han realizado $W_{\text{sobre}} = -10 \text{ J}$ de trabajo y por tanto el sistema ha perdido 10 J de energía como trabajo.

Calor de reacción a volumen constante y calor de reacción a presión constante.-

En los procesos químicos es muy importante medir o poder determinar la energía calorífica que se pone de manifiesto en ellos. Ahora bien, como la energía calorífica o el calor no es una fun-

ción de estado, su medición va a ser muy difícil reproducirla en dos experimentos consecutivos. Ya que, para una misma reacción, va a depender del camino o transformación que sigamos para ir de los reactivos a los productos. Es decir, de las condiciones de presión, temperatura, volumen, etc., por tanto, una misma reacción daría diferentes energías caloríficas al producirse una variación mínima de las condiciones de la transformación en dos procesos.

Desde el punto de vista experimental, sería muy importante poder medir el calor que se pone de manifiesto en una transformación o proceso químico, como si fuese una función de estado. Es decir, que no dependa del tipo de transformación sino de los estados inicial (de los reactivos) y final (de los productos).

Se ha comprobado, experimentalmente, que existen **dos formas de medir la energía calorífica en una reacción química** sin que dependa del tipo de transformación:

1. Si el proceso se realiza a **volumen constante**, la energía calorífica puesta en juego no depende del tipo de transformación y se llama calor de reacción a volumen constante (Q_v).
2. Si el proceso se realiza a **presión constante**, la energía calorífica puesta en juego no depende del tipo de transformación y se llama calor de reacción a presión constante (Q_p).

Por el primer principio de la termodinámica, sabemos que el cambio de energía interna de un sistema cerrado, en el que haya *solamente trabajo de expansión*, debido fundamentalmente a los gases:

$$\Delta U = Q_{\text{abs}} + W_{\text{sobre}} = Q_{\text{abs}} + W_{\text{expansión}} = Q_{\text{abs}} - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Si la reacción química transcurre en un sistema cerrado, el volumen se mantiene constante y, si no hay ningún otro tipo de trabajo, entonces la energía calorífica que se manifieste en la reacción será igual a la variación de energía interna del sistema. Como la energía interna sí es una función de estado también lo será el calor de reacción a volumen constante $\Delta U = Q_{\text{volumen}}$

Por otra parte, si la reacción química transcurre en un sistema cerrado y la presión sobre el sistema permanece constante (presión atmosférica), y además el único trabajo es el de expansión por variación de volumen, entonces la energía calorífica que se manifieste en la reacción será igual a:

$$\Delta U = Q_{\text{abs}} + W_{\text{sobre}} = Q_p - p_{\text{ext}} \int_{V_1}^{V_2} dV = Q_p - p_{\text{ext}} \Delta V$$

Como la energía interna, la presión y el volumen son funciones de estado, el calor de reacción a presión constante, Q_p , también es una función de estado. La relación

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q_v = Q_p - p \times \Delta V \\ Q_p &= Q_v + p \times \Delta V \end{aligned}$$

Medida de Q_v y de Q_p :

El calor de una reacción a volumen constante se mide en un calorímetro o bomba calorimétrica adiabática. Está constituido del recipiente, de volumen constante, donde se realiza la reacción (la bomba), que está inmerso en un baño de agua en movimiento por agitación. A su vez, todo el calorímetro está inmerso en un baño de agua. La temperatura del agua del calorímetro se controla. Y la temperatura del agua que lo rodea se controla simultáneamente y ajustada al mismo valor, para asegurar que no hay pérdida neta de calor desde el calorímetro a los alrededores (el baño) y ser un proceso adiabático.

El calorímetro se ha de calibrar mediante una reacción estándar (combustión del ácido benzoico) o eléctricamente. Por ejemplo si de una fuente de 12 V pasa una corriente de 3,20 A durante 27 s y la temperatura del agua sube 1,617 K, decimos que la capacidad del calorímetro es de $(12 \text{ V} \times 3,20 \text{ A} \times 27 \text{ s}) / 1,617 \text{ K} = 1036,8 \text{ J} / 1,617 \text{ K} \text{ ó } 641,2 \text{ J/K}$.

Una vez calibrado el calorímetro podemos determinar Q_v y después Q_p .

Concepto de Entalpía (H): La entalpía se define como la suma de la energía interna y el producto presión por volumen $H=U+p \times V$. Como la energía interna, la presión y el volumen son funciones de estado **la entalpía es también una función de estado**.

Si un proceso transcurre en un sistema cerrado y la presión permanece constante, un incremento de entalpía:

$$\left\{ \begin{array}{l} H = U + p \times V \\ \Delta H = \Delta U + \Delta(p \times V) \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \Delta H = \Delta U + p \times \Delta V \\ Q_p = Q_v + p \times \Delta V \end{array} \right.$$

La variación de entalpía de una reacción química es la energía transferida como calor en un proceso a presión constante en el que sólo haya trabajo de expansión p-V. Por lo que la energía calorífica puesta de manifiesto en todo proceso químico, a presión constante, se identifica con la entalpía del proceso.

Si en el proceso la variación de entalpía es positivo el proceso se llama endotérmico y si es negativo exotérmico.

La relación entre la energía calorífica de una reacción a volumen constante y la energía calorífica de una reacción a presión constante es la misma que existe entre la energía interna de la reacción y la entalpía de la reacción.

Cuando la reacción tiene lugar en un recipiente adiabático una reacción endotérmica tiene como resultado una disminución de temperatura y una reacción exotérmica un aumento de temperatura.

En las reacciones químicas en las que solamente intervengan sólidos y líquidos el término $(pV)_f - (pV)_i$ del incremento del producto de la presión por el volumen es muy pequeño, ya que en estas sustancias los volúmenes varían muy poco con la presión. A no ser en las profundidades de la Tierra donde la presión es muy alta. Sin embargo, si intervienen gases en la reacción química tenemos que: $v_A A_{(g)} + v_B B_{(g)} \rightleftharpoons v_C C_{(g)} + v_D D_{(g)}$ $\Delta v = (v_C + v_D) - (v_A + v_B)$

$$\Delta U = \Delta H - W'_{\text{por}} = \Delta H - p \times \Delta V = \Delta H - \Delta v_{\text{gases}} \times R \times T$$

$$Q_v = Q_p - \Delta v_{\text{gases}} \times R \times T$$

Ejemplo de relación entre Q_p y Q_v para la reacción siguiente:

$$v_A A_{(s)} + v_B B_{(g)} \rightleftharpoons v_C C_{(g)} + v_D D_{(l)} \quad \Delta v_{\text{gases}} = v_C - v_B$$

$$Q_p = Q_v + \Delta v_{\text{gases}} \times R \times T = Q_v + (v_C - v_B) \times R \times T$$

Ejemplos de cálculo y relación entre Q_p y Q_v :

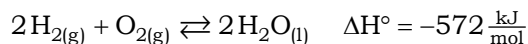
1º) La fusión del hielo a 0°C y a 1 atm necesita una transferencia de energía calorífica $Q_p=6,01$ kJ/mol. Siendo el volumen molar del hielo de 0,0196 L/mol y el del agua 0,0180 L/mol:

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V = 6,01 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 1 \text{ atm} \left(0,0180 \frac{\text{L}}{\text{mol}} - 0,0196 \frac{\text{L}}{\text{mol}} \right) \left(\frac{8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L}} \right) \approx 6,01 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

2º) La vaporización del agua a 100°C y a 1 atm necesita una transferencia de energía calorífica $Q_p=40,7$ kJ/mol. Siendo el volumen molar del agua 0,0180 L/mol y el del agua gas de 30,6 L/mol:

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V = 40,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 1 \text{ atm} \left(30,6 \frac{\text{L}}{\text{mol}} - 0,0180 \frac{\text{L}}{\text{mol}} \right) \left(\frac{8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L}} \right) = 37,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

3º) Calcula Q_v de la reacción a 298 K y a 1 bar



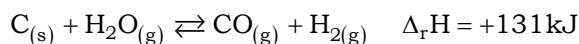
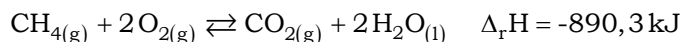
$$V_i = 3 \frac{RT}{p} = 3 \frac{0,08314 \frac{\text{bar} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ bar}} = 74,3 \frac{\text{L}}{\text{mol}} \Rightarrow V_f = 2 \times 0,0180 \frac{\text{L}}{\text{mol}} = 0,0360 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$$

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V = -572 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 1 \text{ bar} \left(0,0360 \frac{\text{L}}{\text{mol}} - 74,3 \frac{\text{L}}{\text{mol}} \right) \left(\frac{10^{-3} \text{ kJ}}{10^{-2} \text{ bar} \cdot \text{L}} \right) = -565 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Entalpías de reacción y de formación.-

Debido a que muchas reacciones químicas tienen lugar a presión constante, ya que se realizan bajo la presión atmosférica, el cambio de entalpía asociada con una reacción es muy importante para medir la absorción o desprendimiento de energía como calor en las reacciones químicas.

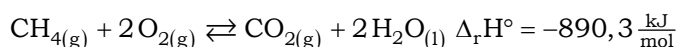
Por ejemplo, la combustión del metano realizada a la presión de 1 bar y a la temperatura de 298 K es un proceso exotérmico (desprende calor) y la reacción del agua-gas sobre el carbón es un proceso endotérmico (absorbe calor):



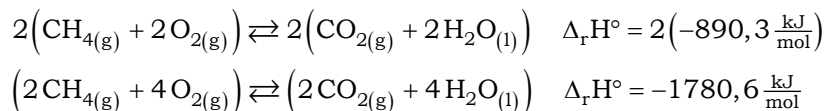
La entalpía es una función de estado que depende de la presión, de la temperatura y del estado físico de las sustancias que reaccionan hay que definir unas variables que nos fijen el estado de un sistema. Las variables que se han tomado son: **la presión de 1 bar y la temperatura de 25°C(298,15K)**. En estas condiciones el estado se llama **"estado estándar"**. Siendo el estado estándar de una sustancia pura la forma más estable.

El cambio de entalpía que acompaña a una reacción química depende de la cantidad de sustancia (número de moles) de los reactantes. Por tanto, la **entalpía de reacción estándar** de una reacción química $\Delta_r H^\circ$ se refiere al **cambio de entalpía asociada con un mol de un reactivo especificado** cuando todos los reactantes y los productos están en sus estados estándar, que para un gas es el equivalente hipotético gas ideal a la presión de un bar a la temperatura especificada. La cantidad $\Delta_r H^\circ$ **implica sólo un mol del reactivo especificado**.

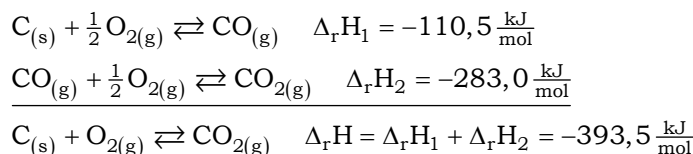
La entalpía de combustión de un mol de metano



Si multiplicamos la reacción por dos obtenemos que:



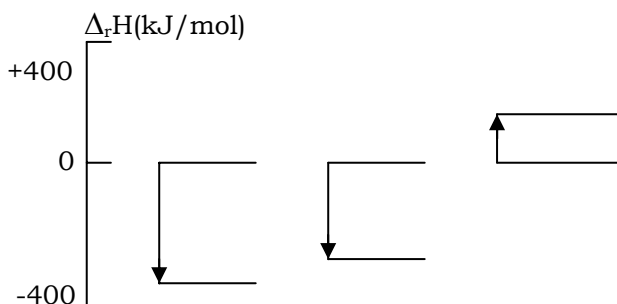
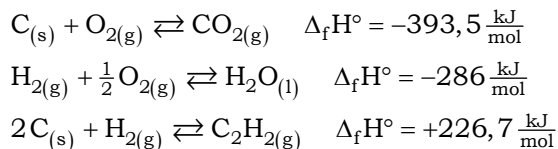
Una propiedad importante de la entalpía es que es aditiva, debido a que es una función de estado. Si sumamos dos reacciones químicas para obtener una tercera, el valor de la entalpía de la reacción resultante es igual a la suma de las dos:



La entalpía de formación estándar, $\Delta_f H^\circ$, es la entalpía de reacción estándar en la formación de un mol de un compuesto desde sus elementos constituyentes en sus estados estándar, que son los estados físicos a la presión de un bar.

Para **cada elemento químico puro en su forma más estable, a la presión de un bar y a la temperatura especificada de interés, la entalpía de formación es igual a cero**. Por lo que las entalpías de formación estándar de los compuestos son las relativas a las de los elementos en sus estados físicos normales a un bar.

Ejemplos: las entalpías de formación del agua, del dióxido de carbono y del acetileno, vendrá dada por la reacción de formación de 1 mol de cada uno de los compuestos en las condiciones estándar



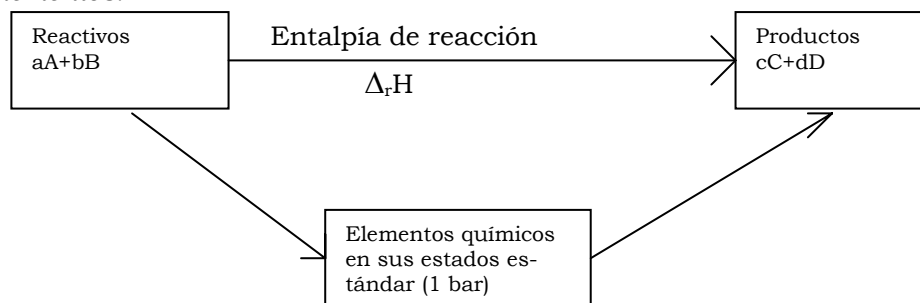
Ley de Hess: su significado e importancia.-

La ley de Hess fue enunciada en 1840, cuando la termoquímica aún no se había desarrollado teóricamente, de ahí su gran importancia posterior. **La ley establece que el calor absorbido o desprendido en una reacción química a presión constante es siempre el mismo, ya se efectúe la reacción de una vez o escalonada en varias etapas.**

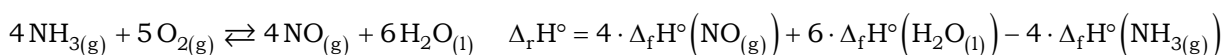
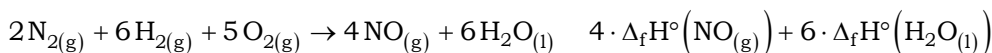
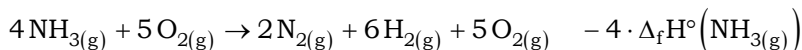
Hoy en día, con el desarrollo teórico y el enunciado del primer principio de la termodinámica, la ley de Hess no es una ley fundamental de la termodinámica, ya que se deduce fácilmente del primer principio utilizando la función de estado entalpía. De tal forma que la enunciaríamos así: **"La entalpía de reacción estándar es la suma de las entalpías estándar de las reacciones, a la misma temperatura, en las cuales la reacción total puede dividirse formalmente"**.

Esto se debe a que al ser la entalpía una función de estado su valor es independiente del camino entre el estado inicial especificado (reactantes) y el estado final especificado (productos). Por tanto, la entalpía de una reacción puede expresarse como la suma y diferencia apropiada de las entalpías de formación de todos los componentes.

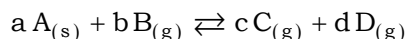
Es decir, *considera formalmente cualquier reacción química por descomposición de los reactivos en sus elementos químicos y, a continuación, la formación de los productos a partir de aquellos elementos.*



Ejemplo de reacción: $4\text{NH}_{3(g)} + 5\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 4\text{NO}_{(g)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(l)}$



Así para una reacción cualquiera:



$$\Delta_r H^\circ = [c \times \Delta_f H^\circ(\text{C}_{(g)}) + d \times \Delta_f H^\circ(\text{D}_{(g)})] - [a \times \Delta_f H^\circ(\text{A}_{(s)}) + b \times \Delta_f H^\circ(\text{B}_{(g)})]$$

Espontaneidad de las reacciones químicas. Segundo principio de la termodinámica.-

En la Naturaleza se observan procesos que transcurren espontáneamente, es decir, sin una fuerza externa que los realice. Son ejemplos los siguientes:

1. Si un gas está comprimido en un recipiente cerrado, en un sistema, sujeto por una válvula, y ésta se abre, el gas se expande espontáneamente hasta ocupar todo el volumen del sistema. Y, sin embargo, nunca se ha observado que de una forma espontánea, sin fuerza externa, el gas se concentre en un volumen pequeño del sistema.
2. Si dos cuerpos están en contacto a la misma temperatura no se observa que espontáneamente, al cabo de un tiempo, uno tenga mayor temperatura que el otro.
3. Si un hidrocarburo gas está encerrado en un volumen con oxígeno y salta una chispa eléctrica, el hidrocarburo reacciona con el oxígeno, espontáneamente, para dar dióxido de carbono y agua. El proceso inverso, de formación de un hidrocarburo a partir de dióxido de carbono y agua, no se ha observado nunca espontáneamente.

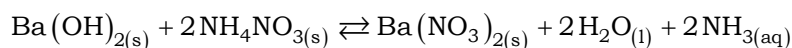
Al final de todos estos procesos espontáneos se alcanza un equilibrio físico o químico y el sistema permanece estable externamente.



Para explicar la espontaneidad de las reacciones químicas el primer principio no es suficiente. El enunciado del primer principio para un sistema cerrado nos dice que $\Delta U_{\text{cerrado}} = Q_{\text{absorbido}} + W_{\text{sobre}}$, y para un sistema aislado que $\Delta U_{\text{aislado}} = 0$. Pero **no nos dice si el proceso va a ser espontáneo o forzado, es decir, realizando un trabajo sobre él.** Por tanto, para conocer cuándo transcurrirá espontáneamente un proceso físico o químico, será necesario cuantificar esta tendencia espontánea al cambio físico o químico y del sentido en que éste se produce.

Durante bastantes años se pensó que los procesos espontáneos estaban relacionados con los procesos exotérmicos. Pero hay muchos experimentos que nos indican que esto no es así. Por ejemplo, cuando se abre la llave se mezclan uniformemente los dos gases Br_2 y N_2 y no hay variación de entalpía ni de energía interna. Y, el proceso inverso no se observa, los gases espontáneamente no se separan.

Hay muchos **procesos espontáneos endotérmicos**. Un ejemplo es la fusión del hielo a una temperatura por encima de 0°C que tiene una entalpía de fusión de $+6,0 \text{ kJ/mol}$. Una reacción química endotérmica es



La energía absorbida mezclando cantidades estequiométricas en un tubo de ensayo puede enfriar el sistema -20°C .

En **1860 Clausius** publicó su segundo gran trabajo en el que introdujo otra nueva función de estado termodinámica llamada **entropía, S**, y expresó la segunda Ley de la termodinámica en términos de la entropía.

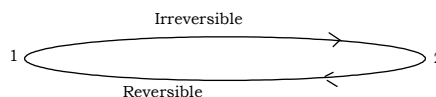
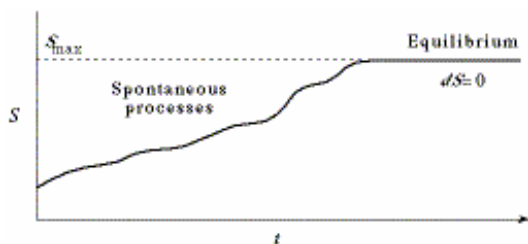
La palabra entropía procede del griego y significa transformación. **Es una medida de la aptitud o capacidad para el cambio.** Se considera **la entropía una función de estado**, es decir, que no depende del tipo de transformación sino de los estados inicial y final.

El segundo principio de la termodinámica está unido al concepto de espontaneidad. *Como el primer principio, es un postulado, que no se deduce de otros previos, y es el que nos va a determinar si un sistema pasa de un estado a otro mediante un cambio espontáneo, es decir, no forzado.*

Concepto de **proceso reversible**: es aquel proceso en el que el sistema **permanece esencialmente en equilibrio durante el proceso entero**. Es un proceso ideal en el que un sistema puede pasar de un estado a otro sin pérdida de energía. Su equivalente en mecánica es el movimiento sin rozamiento.

Enunciado del segundo principio:

"Existe una función termodinámica de estado de un sistema llamada la entropía, S, que para cualquier cambio en el estado termodinámico del sistema debe cumplirla expresión $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$, donde el signo igual se aplica si el cambio se realiza reversiblemente, en cualquier etapa, y el signo de la desigualdad se aplica si el cambio se realiza irreversiblemente, en cualquier etapa".



Consideremos un proceso cíclico en el que un sistema está, en primer lugar, **aislado y realiza un proceso irreversible desde el estado 1 al 2**. Luego el sistema interacciona con sus alrededores y **vuelve al estado 1 por un camino reversible**. Como S es una función de estado para este proceso cíclico su variación es cero luego $\Delta S = 0$

$$\Delta S = 0 > \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad \left\{ \begin{array}{l} \left(\int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T} \right)_{\text{aislado}} = 0 \\ \int_2^1 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = S_1 - S_2 \\ 0 > S_1 - S_2 \\ S_2 - S_1 = \Delta S > 0 \end{array} \right.$$

Se aplica la desigualdad porque el proceso cíclico es irreversible desde 1 hasta 2. *La primera integral es cero* porque el sistema está aislado y la variación de calor es cero. La segunda integral es por definición igual a $S_1 - S_2$, luego tenemos $0 > S_1 - S_2$. Como el estado final es el estado 2 y el inicial el estado 1 tenemos que $\Delta S = S_2 - S_1 > 0$. Por tanto, vemos que el incremento de entropía, cuando el sistema va desde el estado 1 al estado 2, se debe a un proceso irreversible.

Después de todo proceso irreversible, la variación de entropía en el sistema será mayor que cero. En un **sistema aislado**, después de un proceso irreversible, la variación de entropía en el sistema será mayor que cero, y si el proceso es reversible la variación de entropía será cero. En un **sistema cerrado**, después de un proceso irreversible, la variación de entropía del universo será mayor que cero, siendo la variación de entropía del universo la suma de la del sistema y la de los alrededores del sistema.

Sistema aislado: $\Delta S^{\text{univ}} \geq 0$

Sistema cerrado: $\Delta S^{\text{univ}} = \Delta S^{\text{sist}} + \Delta S^{\text{alred}} \geq 0$

En un **sistema cerrado y para una transformación reversible**, isotérmica y no isotérmica, la entropía se define como:

$$\Delta T = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$$

$$\Delta T \neq 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T}$$

Vamos a considerar un **sistema cerrado en equilibrio térmico con sus alrededores**:

$$\Delta S^{\text{univ}} = \Delta S^{\text{sist}} + \Delta S^{\text{alred}} \geq 0$$

$$\Delta S^{\text{sist}} = \frac{Q_{\text{rev}}^{\text{sist}}}{T} \quad \Leftrightarrow \quad \Delta S^{\text{alred}} = \frac{Q_{\text{rev}}^{\text{alred}}}{T} \quad \Leftrightarrow \quad Q_{\text{rev}}^{\text{sist}} = -Q_{\text{rev}}^{\text{alred}}$$

$$\Delta S^{\text{sist}} - \frac{Q_{\text{rev}}^{\text{sist}}}{T} \geq 0$$

Desigualdad de Clausius: $\Delta S^{\text{sistema}} \geq \int_i^f \frac{\delta Q^{\text{sistema}}}{T}$

La desigualdad de Clausius es una de las formas de expresar la segunda ley de la termodinámica.

Obtención de la función entropía:

1ª Ley:

$$dU = \delta Q_{\text{rev}} + \delta W_{\text{rev}}$$

$$\delta Q_{\text{rev}} = dU - \delta W_{\text{rev}} = C_v dT + \left(\frac{nRT}{V} \right) dV$$

El calor no es una función de estado por lo que la parte derecha de la ecuación no es una diferencial exacta. Es decir, no puede escribirse como la derivada de alguna función de T y V. El primer término puede escribirse como la derivada de una función de T ya que C_v es función sólo de T, sin embargo, el segundo término no puede escribirse como una derivada porque T depende de V. Este término es un trabajo por lo que W_{rev} depende del camino. Si dividimos la ecuación por T obtenemos una diferencial exacta:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_v dT = d \left[\int C_v dT + \text{cte} \right] \\ \frac{nRT}{V} dV = d \left[\int \frac{nRT}{V} dV + \text{cte} \right] \end{array} \right. \Rightarrow \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{C_v}{T} dT + \frac{nR}{V} dV = dS \Rightarrow \oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \oint dS = 0$$

Por tanto, si añadimos energía como calor a un sistema su entropía se incrementa porque se incrementa su desorden térmico. Además, como $\frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = dS$ la energía entregada como calor contribuye más a incrementar la entropía (desorden) si la temperatura es baja que alta. Al bajar la temperatura baja el desorden.

La Entropía desde el punto de vista molecular:

Si analizamos todos los procesos espontáneos desde un punto de vista molecular comprobamos que cada uno implica un incremento en el desorden o aleatoriedad del sistema. Por ejemplo, al mezclar los gases las moléculas de gas en el estado final se pueden mover sobre un volumen que es el doble que en el estado inicial. Por lo que localizar cualquier molécula de gas en el estado final es el doble de difícil que en el estado inicial. Por lo que en los cambios espontáneos los sistemas tienden a disminuir su energía sino que también tienden a aumentar su desorden.

Cambio de entropía en una expansión de un gas a temperatura constante:

$$T = \text{cte} \Rightarrow dU = 0 \Rightarrow \delta Q_{\text{rev}} = -\delta W_{\text{rev}} = -pdV = -\frac{nRT}{V}dV$$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = -\int_1^2 \frac{\delta W_{\text{rev}}}{T} = nR \int_1^2 \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Energía libre de Gibbs.-

La energía libre de Gibbs es una magnitud que nos expresa si un proceso químico se produce espontáneamente en unas determinadas condiciones de P y T.

Consideremos **un sistema químico cerrado, en equilibrio térmico con sus alrededores y siendo la presión externa constante durante la transformación**. Por tanto, **P y T constantes**. A partir, de la desigualdad de Clausius, podemos obtener la forma de expresar qué cambios químicos son espontáneos tomando solamente las propiedades del sistema.

$$\Delta S^{\text{sist}} \geq \frac{\Delta H^{\text{sist}}}{T} \Rightarrow T\Delta S^{\text{sist}} \geq \Delta H^{\text{sist}}$$

$$\Delta H^{\text{sist}} - T\Delta S^{\text{sist}} \leq 0$$

$$\Delta G^{\text{sist}} = \Delta H^{\text{sist}} - T\Delta S^{\text{sist}} \leq 0$$

La función de Gibbs depende de la presión y de la temperatura, se define como $G=H-T \times S$. Si varía la función de Gibbs $dG=dH-d(TS)$ lo puede hacer H y/o el producto TS. Es una función de estado, ya que lo son la entalpía, la temperatura y la entropía.

Se llama energía libre de Gibbs de una reacción química al incremento de la función de Gibbs $\Delta G^{\text{sistema}}$ que acompaña a la reacción química.

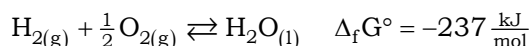
- 1) Una reacción química será espontánea a P y T constantes cuando $\Delta G^{\text{sist}} < 0$.
- 2) Si la energía libre de Gibbs $\Delta G^{\text{sist}} = 0$ el proceso es reversible y, se dice, que la reacción directa y la inversa se están realizando en condiciones de equilibrio químico. En estas condiciones las dos transformaciones químicas, directa e inversa, se producen a la misma velocidad, de tal forma que la cantidad de sustancia de cada especie no varía con el tiempo y el proceso químico se dice que está en equilibrio.

La función de Gibbs es una función de estado que depende de la presión, de la temperatura y del estado físico de las sustancias. Por tanto, tenemos que definir unas variables que nos fijen el estado de un sistema. Igual que se hizo con la entalpía. **El estado estándar de una sustancia pura es su forma más estable a una presión de 1 bar y a una temperatura de 25°C (298,15 K).**

La energía libre de Gibbs de formación estándar, de un compuesto químico, es el incremento de la función de Gibbs, por unidad de cantidad de sustancia, cuando un compuesto se forma a partir de sus elementos en sus fases de referencia, estando todas las sustancias en sus estados estándar a la temperatura especificada.

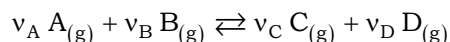
Los valores de la energía libre de Gibbs para los elementos químicos se definen como cero.

Ejemplo: la energía libre de Gibbs de formación del agua vendrá dada por la reacción de formación de 1 mol de agua en las condiciones estándar



Este dato nos indica que la formación del agua, en las condiciones estándar, es un proceso espontáneo. Si queremos conocer si una reacción química es espontánea en unas condiciones de P y T, determinaremos el incremento de la función de Gibbs de la reacción, si es negativa es espontánea y si es positiva será espontánea la reacción inversa.

Para determinar el incremento de la función de Gibbs de una reacción cualquiera, lo podemos hacer de **dos formas**. Sea la reacción:



1ª) Se calcula la energía libre de Gibbs de la reacción conociendo las energías libres de Gibbs de formación de los productos y de los reactivos

$$\Delta_r G^\circ = [v_C \times \Delta_f G^\circ(\text{C}_{(\text{g})}) + v_D \times \Delta_f G^\circ(\text{D}_{(\text{g})})] - [v_A \times \Delta_f G^\circ(\text{A}_{(\text{g})}) + v_B \times \Delta_f G^\circ(\text{B}_{(\text{g})})]$$

Ejemplo de reacción:



$$\Delta_r G^\circ = [4 \times \Delta_f G^\circ(\text{NO}_{(\text{g})}) + 6 \times \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})})] - [4 \times \Delta_f G^\circ(\text{NH}_{3(\text{g})})]$$

2ª) Se calcula la energía libre de Gibbs de la reacción conociendo las entalpías de formación y las entropías de formación de los reactivos y de los productos:



$$\Delta_r H^\circ = [4 \times \Delta_f H^\circ(\text{NO}_{(\text{g})}) + 6 \times \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})})] - [4 \times \Delta_f H^\circ(\text{NH}_{3(\text{g})})]$$

$$\Delta_r S^\circ = [4 \times S^\circ(\text{NO}_{(\text{g})}) + 6 \times S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})})] - [4 \times S^\circ(\text{NH}_{3(\text{g})}) + 5 \times S^\circ(\text{O}_{2(\text{g})})]$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ$$

En la siguiente tabla se analizan los **tipos de reacciones** y cuando son espontáneas:

Tipos de reacciones	$\Delta_r H^\circ$	$\Delta_r S^\circ$	$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ$	¿Será espontánea?
Exotérmica	<0	>0	<0	Siempre
Exotérmica	<0	<0	A T bajas $\Delta_r G^\circ < 0$ A T altas $\Delta_r G^\circ > 0$	Siempre Nunca
Endotérmica	>0	>0	A T bajas $\Delta_r G^\circ > 0$ A T altas $\Delta_r G^\circ < 0$	Nunca Siempre
Endotérmica	>0	<0	>0	Nunca

Significado físico de la función de Gibbs:

"La función de Gibbs nos mide el trabajo máximo de no expansión realizado sobre el sistema".

$$\Delta G_{p,T} = -W'_{\text{por}(\text{eléctrico})} = -Q \cdot \Delta V = -It\varepsilon = W_{\text{sobre}(\text{eléctrico})}$$

Demostración: Primer principio para un sistema cerrado si P=cte

$$\begin{cases} \Delta U = Q_{\text{abs}} - (p\Delta V + W'_{\text{eléctrico}})_{\text{por}} \Rightarrow \Delta H = Q_{\text{abs}} - W'_{\text{eléctrico}} \\ \Delta H = \Delta U + p\Delta V \end{cases}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = Q_{\text{abs}} - W'_{\text{eléctrico}} - T\Delta S = -W'_{\text{eléctrico}}$$

Dependencia de la función de Gibbs G con la presión y la temperatura:

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT$$

$$\text{Demostración: } \begin{cases} dU = \delta Q - \delta W'_{\text{por}} = T \cdot dS - p \cdot dV \\ dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp \\ dG = dH - T \cdot dS - S \cdot dT \end{cases} \Rightarrow dG = V \cdot dp - S \cdot dT$$

Variación de la función de Gibbs con la presión:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \Rightarrow \Delta G = \int_i^f V dp$$

En sólidos y líquidos los volúmenes molares varían poco con la presión: $\Delta G_m = V_m \times \Delta p$

En gases sí varía el volumen molar con la presión: $\mu_f = \mu_i + RT \ln \frac{p_f}{p_i}$

$$\Delta G_m = \int_i^f V_m dp = \int_i^f \frac{RT}{p} dp = RT \ln \frac{p_f}{p_i} \Rightarrow \mu_f - \mu_i = RT \ln \frac{p_f}{p_i}$$

Variación de la función de Gibbs con la temperatura: Ecuación de Gibbs-Helmholtz

$$\frac{(\Delta_r G^\circ)_f}{T_f} - \frac{(\Delta_r G^\circ)_i}{T_i} = \Delta_r H^\circ \left[\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i} \right]$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S = \frac{G - H}{T} = \frac{G}{T} - \frac{H}{T} \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - \frac{G}{T} = -\frac{H}{T}$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p + G \left(-\frac{1}{T^2} \right) = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - \frac{G}{T} \right] = -\frac{H}{T^2}$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = \left[-\frac{H}{T^2} \right]_p \Rightarrow \int_i^f d \left(\frac{G}{T} \right) = \int_i^f -\frac{H}{T^2} dT$$

Equilibrio Químico.-**Concepto de equilibrio químico:**

Una de las aplicaciones más importantes de la termodinámica es a las reacciones químicas en equilibrio. En las reacciones que transcurren, a presión y temperatura constante, si la energía libre de Gibbs del proceso $\Delta G^{\text{sistema}} = 0$, el proceso es reversible y, se dice, que la reacción directa y la inversa se están realizando en condiciones de equilibrio químico.

En estas condiciones la transformación química, directa e inversa, se producen a la misma velocidad, de tal forma que la cantidad de sustancia de cada especie no varía con el tiempo y el proceso químico se dice que está en equilibrio. La termodinámica nos permite predecir en una reacción en equilibrio las presiones o las concentraciones de las mezclas.

Las reacciones químicas transcurren hacia un **equilibrio dinámico en la que los reactivos y los productos** están presentes, pero no tienen tendencia a sufrir cambios netos. A veces en la mezcla en equilibrio la concentración de los productos es mucho mayor que la concentración de los reactivos que no se han transformado, y a efectos prácticos decimos que la reacción está completa. Sin embargo, en muchos casos importantes la mezcla en equilibrio tiene unas concentraciones altas de reactivos y de productos. Vamos a analizar cómo la termodinámica se usa para predecir la composición de equilibrio bajo unas determinadas condiciones.

Todo esto es muy importante. Por ejemplo, en un proceso industrial es muy importante obtener el máximo rendimiento por lo que hay que conocer si se consigue aumentando o disminuyendo la temperatura o la presión. También podemos estar interesados en conocer el camino, que la comida que ingerimos, sigue en la serie complicada de reacciones bioquímicas que tienen lugar en el calentamiento del cuerpo, o para desarrollar la potencia muscular o en la energía del sistema nervioso.

Constante de equilibrio. Relación entre $\Delta_r G^\circ$ y K_{eq} .-

Una de las aplicaciones más importantes de la termodinámica a las reacciones químicas es el concepto de equilibrio químico. Vamos a obtener la **relación entre el incremento de la energía libre de Gibbs estándar y la constante de equilibrio** para una reacción química. También,

podremos predecir la dirección en la que una reacción química se producirá, si conocemos las concentraciones de los reactivos y productos.

Ecuación fundamental de la estequiometría: Nos da la relación entre los reactivos y los productos. Sea la reacción: $v_A A_{(g)} + v_B B_{(g)} \rightleftharpoons v_C C_{(g)} + v_D D_{(g)}$, definimos una cantidad extensiva ξ , llamada la **extensión de la reacción**, de tal forma que los números de moles de los reactivos y de los productos están dados por:

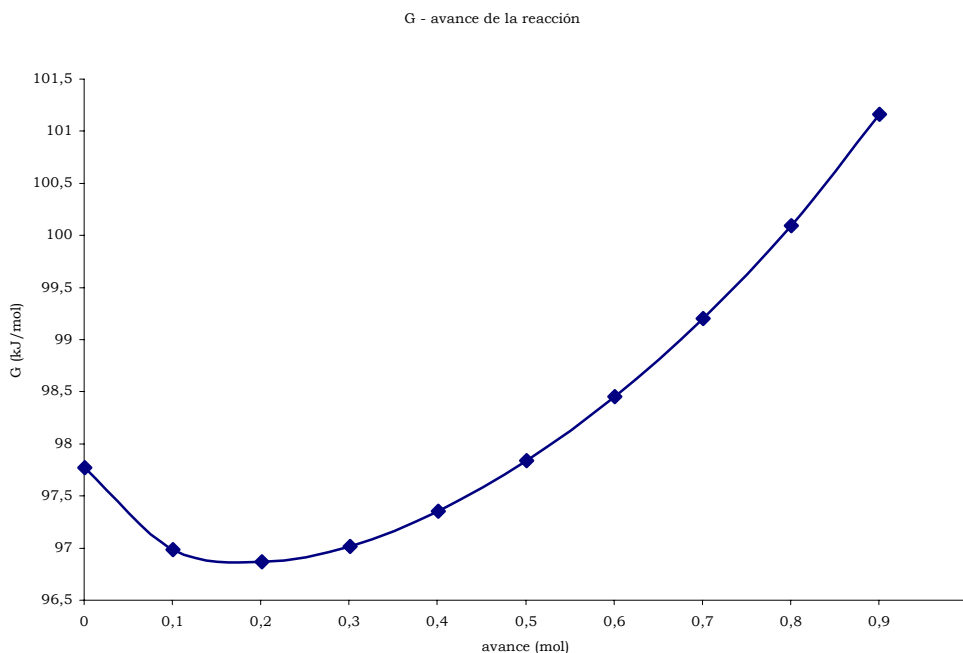
$$\begin{aligned} \text{Reactivos: } & \begin{cases} n_A = n_{A_0} - v_A \xi \\ n_B = n_{B_0} - v_B \xi \end{cases} & \left\{ \xi = -\frac{\Delta n_A}{v_A} = -\frac{\Delta n_B}{v_B} \right\} \\ \text{Productos: } & \begin{cases} n_C = n_{C_0} + v_C \xi \\ n_D = n_{D_0} + v_D \xi \end{cases} & \left\{ \xi = \frac{\Delta n_C}{v_C} = \frac{\Delta n_D}{v_D} \right\} \end{aligned}$$

Los coeficientes estequiométricos, (v_A, v_B, v_C, v_D) , son adimensionales y ξ tiene unidad de mol, que varía desde 0 hasta un valor máximo impuesto por la estequiometría de la reacción. Por ejemplo, si los números de moles iniciales de A y B son iguales a los coeficientes estequiométricos entonces varía desde 0 a 1 mol. Si ξ varía desde 0 hasta 1 mol se denomina **grado de avance de la reacción**. Diferenciando la ecuación anterior

$$\begin{aligned} \text{Reactivos: } & \begin{cases} d n_A = -v_A d \xi \\ d n_B = -v_B d \xi \end{cases} & \left\{ d \xi = -\frac{d n_A}{v_A} = -\frac{d n_B}{v_B} \right\} \\ \text{Productos: } & \begin{cases} d n_C = v_C d \xi \\ d n_D = v_D d \xi \end{cases} & \left\{ d \xi = \frac{d n_C}{v_C} = \frac{d n_D}{v_D} \right\} \end{aligned}$$

Cuando **el grado de avance de la reacción es 1 mol**, han reaccionado cantidades de sustancia numéricamente iguales a los coeficientes estequiométricos de la ecuación química, y se dice que ha tenido lugar **un mol de reacción**. Así, 1 mol de reacción es la transformación de 1 mol del sistema reactivo $(v_A A_{(g)} + v_B B_{(g)})$ en 1 mol del sistema producto $(v_C C_{(g)} + v_D D_{(g)})$.

En la siguiente gráfica se representa la energía libre de Gibbs de la reacción $N_2O_4 = 2 NO_2$ a la temperatura de 25°C y presión de 1 bar.



La función de Gibbs de la reacción $v_A A_{(g)} + v_B B_{(g)} \rightleftharpoons v_C C_{(g)} + v_D D_{(g)}$ depende de la temperatura, de la presión y, al ser una variable extensiva, de la cantidad de sustancia n_A, n_B, n_C y n_D . Es decir $G=G(T, p, n_A, n_B, n_C, n_D)$:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_j} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_j} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{T,p,n_{j \neq A}} dn_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{j \neq B}} dn_B + \dots$$

En procesos a presión y temperatura constantes G varía si lo hace la cantidad de sustancia, es decir, el número de moles de alguna especie

$$(dG)_{T,p} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)(-v_A \cdot d\xi) + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)(-v_B \cdot d\xi) + \left(\frac{\partial G}{\partial n_C}\right)(v_C \cdot d\xi) + \left(\frac{\partial G}{\partial n_D}\right)(v_D \cdot d\xi)$$

$$(dG)_{T,p} = d\xi \left[\left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)(-v_A) + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)(-v_B) + \left(\frac{\partial G}{\partial n_C}\right)(v_C) + \left(\frac{\partial G}{\partial n_D}\right)(v_D) \right]$$

$$(dG)_{T,p} = d\xi [\mu_A(-v_A) + \mu_B(-v_B) + \mu_C v_C + \mu_D v_D]$$

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = (-v_A)\mu_A + (-v_B)\mu_B + v_C\mu_C + v_D\mu_D$$

$$\Delta_r G = (-v_A) \left(\mu^\circ_A + RT \ln \frac{p_A}{p^\circ} \right) + (-v_B) \left(\mu^\circ_B + RT \ln \frac{p_B}{p^\circ} \right) + v_C \left(\mu^\circ_C + RT \ln \frac{p_C}{p^\circ} \right) + v_D \left(\mu^\circ_D + RT \ln \frac{p_D}{p^\circ} \right)$$

$$\Delta_r G = -v_A(\mu^\circ_A) - RT \ln \left(\frac{p_A}{p^\circ} \right)^{v_A} - v_B(\mu^\circ_B) - RT \ln \left(\frac{p_B}{p^\circ} \right)^{v_B} + v_C(\mu^\circ_C) + RT \ln \left(\frac{p_C}{p^\circ} \right)^{v_C} + v_D(\mu^\circ_D) + RT \ln \left(\frac{p_D}{p^\circ} \right)^{v_D}$$

$$\Delta_r G = \left[-v_A(\mu^\circ_A) - v_B(\mu^\circ_B) + v_C(\mu^\circ_C) + v_D(\mu^\circ_D) \right] + RT \cdot \ln \frac{\left(\frac{p_C}{p^\circ} \right)^{v_C} \left(\frac{p_D}{p^\circ} \right)^{v_D}}{\left(\frac{p_A}{p^\circ} \right)^{v_A} \left(\frac{p_B}{p^\circ} \right)^{v_B}}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \cdot \ln \frac{\left(\frac{p_C}{p^\circ} \right)^{v_C} \left(\frac{p_D}{p^\circ} \right)^{v_D}}{\left(\frac{p_A}{p^\circ} \right)^{v_A} \left(\frac{p_B}{p^\circ} \right)^{v_B}} = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_p$$

En la constante de equilibrio las presiones parciales están relacionadas a una presión estándar p° . La presión estándar $p^\circ = 1 \text{ bar}$. Si el sistema alcanza el mínimo de la curva, estamos en un punto en el que la pendiente es cero, luego

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = 0 = \Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \cdot \ln \frac{\left(\frac{p_C}{p^\circ} \right)^{v_C} \left(\frac{p_D}{p^\circ} \right)^{v_D}}{\left(\frac{p_A}{p^\circ} \right)^{v_A} \left(\frac{p_B}{p^\circ} \right)^{v_B}} = \Delta_r G^\circ + RT \ln K_{eq}$$

$$\begin{array}{l} v_A A_{(g)} + v_B B_{(g)} \rightleftharpoons v_C C_{(g)} + v_D D_{(g)} \\ \Delta_r G^\circ = -RT \ln K_{eq} \\ K_{eq} = K_p = \frac{\left(\frac{p_C}{p^\circ} \right)^{v_C} \left(\frac{p_D}{p^\circ} \right)^{v_D}}{\left(\frac{p_A}{p^\circ} \right)^{v_A} \left(\frac{p_B}{p^\circ} \right)^{v_B}} \end{array}$$

Las constantes de equilibrio **no tiene unidades** ya que la relación entre las presiones parciales (en bar) y la presión estándar ($p^\circ = 1 \text{ bar}$) hace que sea adimensional.

Relación entre la constante de equilibrio, las presiones parciales del gas y las concentraciones.-

Sea la reacción: $v_A A_{(g)} + v_B B_{(g)} \rightleftharpoons v_C C_{(g)} + v_D D_{(g)}$ $\Delta v_{(gases)} = (v_C + v_D) - (v_A + v_B)$

$$\text{concentración: } C \left(\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right) = \frac{n_{\text{soluta}}}{V_{\text{disolución}}}; \quad \text{fracción molar: } \chi_i = \frac{n_i}{n_{\text{total}}}$$

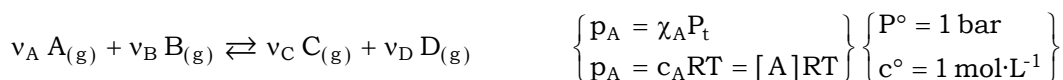
$$\text{Presión total: } P_t = \frac{n_t RT}{V} = \frac{(n_1 + n_2 + \dots)RT}{V} = \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} + \dots = p_1 + p_2 + \dots$$

$$\text{Presión parcial: } p_i = \frac{n_i RT}{V} = \frac{n_i}{n_t} \frac{n_t RT}{V} = \frac{n_i}{n_t} P_t = \chi_i P_t$$

Unidades a utilizar:

- Si utilizamos las unidades del Sistema Internacional, la unidad de presión es el Pascal (Pa), de volumen el m³ y de temperatura el kelvin (K). La constante de los gases es $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 8,314 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- Si utilizamos la presión en bar (1bar = 10⁵ Pa), el volumen en litros (1L = 10⁻³ m³) y la temperatura en kelvin (K), la constante $R = 0,083144 \text{ bar}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$.
- Si utilizamos la presión en atm (1atm=1,01325bar=101.325Pa), el volumen en litros y la temperatura en kelvin, la constante $R=0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$.

$$p_A = \chi_A P_t = \frac{n_A}{n_t} P_t = \frac{n_A}{n_t} \frac{n_t RT}{V} = \frac{n_A RT}{V} = \frac{n_A}{V} RT = c_A RT = [A] RT$$



$$K_p = \frac{\left(\frac{p_C}{p^\circ}\right)^{v_C} \left(\frac{p_D}{p^\circ}\right)^{v_D}}{\left(\frac{p_A}{p^\circ}\right)^{v_A} \left(\frac{p_B}{p^\circ}\right)^{v_B}} = \frac{(\chi_C)^{v_C} (\chi_D)^{v_D}}{(\chi_A)^{v_A} (\chi_B)^{v_B}} \left(\frac{P_t}{p^\circ}\right)^{\Delta v} = K_x \left(\frac{P_t}{p^\circ}\right)^{\Delta v}$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_C}{p^\circ}\right)^{v_C} \left(\frac{p_D}{p^\circ}\right)^{v_D}}{\left(\frac{p_A}{p^\circ}\right)^{v_A} \left(\frac{p_B}{p^\circ}\right)^{v_B}} = \frac{\left(\frac{c_C}{c^\circ}\right)^{v_C} \left(\frac{c_D}{c^\circ}\right)^{v_D}}{\left(\frac{c_A}{c^\circ}\right)^{v_A} \left(\frac{c_B}{c^\circ}\right)^{v_B}} \left(\frac{c^\circ RT}{p^\circ}\right)^{\Delta v} = K_c \left(\frac{c^\circ RT}{p^\circ}\right)^{\Delta v}$$

$$K_p = K_x \left(\frac{P_t}{p^\circ}\right)^{\Delta v} = K_c \left(\frac{c^\circ RT}{p^\circ}\right)^{\Delta v}$$

Para expresar la constante de equilibrio en función de las concentraciones las relacionamos con la concentración estándar ($c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). De tal forma que si multiplicamos y dividimos cada concentración, c , por la concentración estándar, c° , obtenemos que **K_p y K_c no tienen unidades**. La elección de p° y c° determina las unidades de R que hemos de utilizar en la ecuación. Si la *presión estándar* $p^\circ = 1 \text{ bar}$ y la *concentración estándar* $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, las presiones las hemos de utilizar en bar, las concentraciones en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, la temperatura en kelvin K y la constante de los gases $R = 0,08314 \text{ bar}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Estudio de los factores que afectan al equilibrio químico.-

El principio de Le Chatelier especifica los factores que afectan al equilibrio químico y de qué forma. **Principio de Le Chatelier:** "Cuando un sistema químico está en equilibrio y se somete a una perturbación, tales como alterar la temperatura o la presión total del sistema o la composición de alguno de los componentes, el sistema siempre se opone a la perturbación minimizando sus efectos".

Efecto de la Temperatura: Si se altera la temperatura de un sistema químico, en equilibrio, el sistema se opone desplazando el equilibrio químico en el sentido en que se produzca el efecto contrario de la alteración. Por ejemplo, si aumentamos la temperatura el sistema químico, en equilibrio, éste se desplaza para bajarla. Esto lo hace el sistema desplazándose en el sentido de la reacción endotérmica.

Ya hemos dicho que, un cambio de la temperatura de un sistema químico en equilibrio, afecta al propio equilibrio, porque lo desplaza en un sentido. Pero además se altera el propio valor de la constante de equilibrio.

$$\text{Ecuación de Gibbs-Helmholtz: } \frac{\Delta_r G_f^\circ}{T_f} - \frac{\Delta_r G_i^\circ}{T_i} = \Delta_r H^\circ \left[\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i} \right]$$

Relación entre la energía libre en condiciones estándar y la K_p : $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_{eq}$

Ley de Van't Hoff:
$$\ln \frac{K_{eq_2}}{K_{eq_1}} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

Efecto de la Presión: La presión no afecta al valor de la constante de equilibrio, pero sí puede afectar al propio equilibrio químico.

Si se aumenta la presión de todo el sistema, éste responde oponiéndose y, por tanto, tiende a disminuirla. Es decir, el equilibrio químico se desplaza hacia donde disminuya el número de moles gaseosos y así disminuir la presión. De tal forma que, al cabo de un tiempo el equilibrio nuevo se alcanza cuando se alcance el valor de la constante de equilibrio que corresponda a la temperatura especificada.

$$K_p = K_x \left(\frac{P_t}{p^\circ} \right)^{\Delta v}$$

$$\Delta v_{\text{gas}} = 0 \Rightarrow K_p = K_x$$

$$\Delta v_{\text{gas}} > 0 \Leftrightarrow P_t \uparrow \Rightarrow K_x \downarrow$$

$$\Delta v_{\text{gas}} < 0 \Leftrightarrow P_t \uparrow \Rightarrow K_x \uparrow$$

Efecto de la concentración: La variación de la concentración de una de las especies no afecta al valor de la constante de equilibrio, pero sí puede afectar al propio equilibrio químico.

Si se altera la concentración de una de las especies en equilibrio químico, reactante o producto, el sistema se desplaza oponiéndose a dicha alteración.

Por ejemplo, si aumentamos la concentración de una especie, el equilibrio se desplaza en el sentido en que disminuya la concentración de dicha especie. Si disminuimos la concentración de una especie, el equilibrio químico se desplaza en el sentido de la formación de esa especie. De tal forma que, al cabo de un tiempo el nuevo equilibrio se alcanza cuando se alcance el valor de la constante de equilibrio que corresponda a la temperatura especificada.

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_C}{p^\circ} \right)^{v_C} \left(\frac{p_D}{p^\circ} \right)^{v_D}}{\left(\frac{p_A}{p^\circ} \right)^{v_A} \left(\frac{p_B}{p^\circ} \right)^{v_B}} = \frac{\left(\frac{c_C}{c^\circ} \right)^{v_C} \left(\frac{c_D}{c^\circ} \right)^{v_D}}{\left(\frac{c_A}{c^\circ} \right)^{v_A} \left(\frac{c_B}{c^\circ} \right)^{v_B}} \left(\frac{c^\circ RT}{p^\circ} \right)^{\Delta v} = K_C \left(\frac{c^\circ RT}{p^\circ} \right)^{\Delta v}$$

Cinética química.-

Hasta hoy en día hay muchos modelos teóricos diferentes de cómo transcurren las reacciones químicas. En las reacciones químicas **las concentraciones de los reactivos y de los productos dependen del tiempo** y esta relación se describe por una ecuación conocida como **ley de velocidad**. Una ley de velocidad sirve para definir una **constante de velocidad**, que es uno de los parámetros más importantes para describir la dinámica de las reacciones químicas. Las leyes de velocidad se determinan desde los datos experimentales. Las constantes de velocidad dependen de la temperatura.

Velocidad de reacción: Sea la reacción entre gases: $v_A A_{(g)} + v_B B_{(g)} \rightleftharpoons v_C C_{(g)} + v_D D_{(g)}$.

Conforme se van transformando los reactivos a productos disminuye la cantidad de sustancia de los primeros y aumenta la de los segundos. La relación entre los reactivos y los productos viene dada por una cantidad extensiva, ξ , llamada **extensión de la reacción**, que depende del tiempo:

$$\text{Reactivos: } \begin{cases} n_A(t) = n_{A_0} - v_A \xi(t) \\ n_B(t) = n_{B_0} - v_B \xi(t) \end{cases}$$

$$\text{Productos: } \begin{cases} n_C(t) = n_{C_0} + v_C \xi(t) \\ n_D(t) = n_{D_0} + v_D \xi(t) \end{cases}$$

Los coeficientes estequiométricos, v_A, v_B, v_C, v_D , son adimensionales. La extensión de la reacción, ξ , tiene como unidad el mol y conecta la cantidad de reacción que ha ocurrido por la estequiometría establecida al igualar la ecuación química. El cambio en el número de moles con el tiempo viene dado por:

$$\begin{array}{l} \text{Reactivos:} \\ \text{Productos:} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \frac{dn_A(t)}{dt} = -v_A \frac{d\xi(t)}{dt} \\ \frac{dn_B(t)}{dt} = -v_B \frac{d\xi(t)}{dt} \end{array} \right\} \frac{d\xi(t)}{dt} = -\frac{1}{v_A} \frac{dn_A(t)}{dt} = -\frac{1}{v_B} \frac{dn_B(t)}{dt}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn_C(t)}{dt} = +v_C \frac{d\xi(t)}{dt} \\ \frac{dn_D(t)}{dt} = +v_D \frac{d\xi(t)}{dt} \end{array} \right\} \frac{d\xi(t)}{dt} = +\frac{1}{v_C} \frac{dn_C(t)}{dt} = +\frac{1}{v_D} \frac{dn_D(t)}{dt}$$

Se define la velocidad de reacción como la velocidad de cambio de la extensión o del avance de la reacción:

$$v = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{v_A} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{v_B} \frac{dn_B}{dt} = +\frac{1}{v_C} \frac{dn_C}{dt} = +\frac{1}{v_D} \frac{dn_D}{dt}$$

Para medir la velocidad se mide la velocidad de cambio de la cantidad de sustancia de cualquier participante en la reacción. La velocidad de la reacción se refiere a las cantidades de sustancia presentes, no sus concentraciones. Si consideramos la reacción en un recipiente cerrado, a **volumen constante**, la velocidad de reacción se relaciona directamente con la velocidad de cambio de la concentración

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{v_A} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{v_B} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{v_C} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{v_D} \frac{d[D]}{dt}$$

Ejemplo:

En la reacción $2\text{NOBr}_{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(g)} + \text{Br}_{2(g)}$ se ha obtenido experimentalmente que la velocidad de cambio en la concentración del $\text{NO}_{(g)}$ es de $1,6 \times 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$. La reacción se hizo en un recipiente cerrado de volumen $1,00 \text{ dm}^3$. ¿Cuál es la velocidad de la reacción y la velocidad de cambio en la concentración del NOBr ?

Velocidad de reacción:

$$v = \frac{d\xi}{dt} \rightarrow \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NOBr}]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{d[\text{Br}_2]}{dt}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} v = \frac{d\xi}{dt} = V \times \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = 1 \text{ dm}^3 \times \frac{1}{2} 1,6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{s}} = 8,0 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{s}} \\ \frac{d[\text{NOBr}]}{dt} = -2 \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = -2 \frac{1}{1 \text{ dm}^3} 8,0 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{s}} = -1,6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{s}} \end{array} \right.$$

Ley de velocidad:

En muchas reacciones químicas la velocidad de reacción está relacionada con las concentraciones de varias de las especies presentes. La relación entre la velocidad de reacción y las concentraciones se llama la ley de velocidad. Las leyes de velocidad se deben determinar desde medidas experimentales. Las leyes de velocidad no pueden, en general, deducirse de la estequiometría de la reacción.

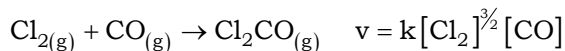
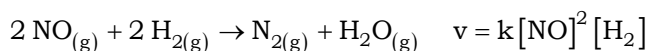
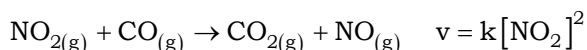
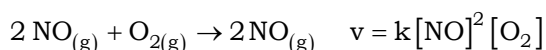
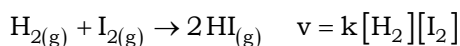
Por ejemplo, estudios experimentales de la reacción $2\text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(g)}$ revelan que obedece la siguiente ley de velocidad $v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$. Donde **k** es una constante llamada **constante de velocidad**.

Esta ley demuestra que la velocidad depende de las concentraciones de los dos reactivos. Si se dobla la concentración del oxígeno $\text{O}_{2(g)}$ se dobla la velocidad de la reacción, mientras que si doblamos la concentración del monóxido de nitrógeno NO se cuadruplica la velocidad de reacción.

Las leyes de velocidad frecuentemente tienen la forma siguiente

$$v = k[A]^{m_A} [B]^{m_B} \dots$$

Los parámetros $[A]$ y $[B]$ son las concentraciones de varios de los reactivos y los exponentes, llamados **órdenes** m_A y m_B , son constantes. Ejemplos de reacciones químicas en fase gas y sus correspondientes leyes de velocidad



Reacciones de primer orden: Dadas por la ecuación $A + B \rightarrow \text{Productos}$

La ley de velocidad es de primer orden para el reactivo A si se cumple

$$\left\{ \begin{array}{l} v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \\ -\frac{d[A]}{[A]} = k \cdot dt \end{array} \right\} \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Si } [A] = \frac{1}{2}[A]_0 \\ t = t_{1/2} \end{array} \right\} \ln 2 = k \cdot t_{1/2}$$

El tiempo requerido para que la mitad del reactivo A desaparezca se llama semivida de la reacción.

Ejemplo:

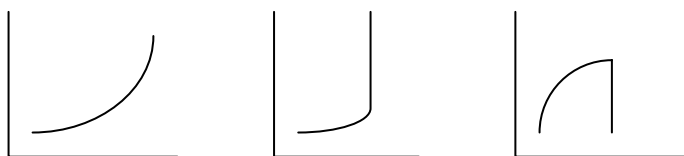
La reacción química $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(\text{g})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})}$ obedece la ley de primer orden

$$v = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5] \Rightarrow \ln[\text{N}_2\text{O}_5]_f = -k \cdot t + \ln[\text{N}_2\text{O}_5]_i$$

Al representar los datos obtenidos de las concentraciones $\ln[\text{N}_2\text{O}_5]$ frente al tiempo en minutos, a la temperatura de 318 K, obtenemos una línea recta cuya pendiente es el valor de $-k = -3,04 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Siendo $t_{1/2} = \ln 2/k = 23 \text{ min}$.

Constantes de velocidad y temperatura:

Las velocidades de las reacciones químicas casi siempre dependen fuertemente de la temperatura. En un gran número de reacciones la constante de velocidad depende casi linealmente de la temperatura. En otras la dependencia a partir de una temperatura es explosiva y las que dependen de algún enzima se desactivan a partir de una temperatura. En el siguiente gráfico se representa la velocidad de reacción en ordenadas y la temperatura para los tres tipos de reacciones anteriores.



Para el primer caso la dependencia de la temperatura de la constante de velocidad viene dada por la ecuación conocida de Arrhenius

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad \left\{ \begin{array}{l} \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \\ k = Ae^{-E_a/RT} \end{array} \right.$$

El parámetro E_a tiene unidades de energía y consideramos que es independiente de la temperatura. La constante A se llama factor pre-exponencial y E_a se llama energía de activación. Si representamos $\ln k$ frente a $1/T$ es una recta que corta al eje de ordenadas en $\ln A$ y de pendiente $-E_a/R$.

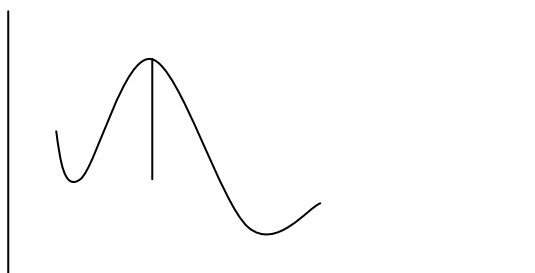
En 1880 Arrhenius encontró que la ecuación anterior describe la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura para muchas reacciones y la usó para desarrollar un modelo general para explicar cómo ocurren las reacciones. Arrhenius se percató de que el efecto de la temperatura sobre las velocidades de reacción era demasiado grande para que sólo afectase a la energía traslacional de los reactivos. Así para que una reacción tenga lugar requiere más de una colisión entre los reactivos.

Relación entre la energía de activación y la constante de velocidad:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \left\{ \begin{array}{l} \ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1} \Rightarrow \ln A = \ln k_1 + \frac{E_a}{RT_1} \\ \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2} \Rightarrow \ln A = \ln k_2 + \frac{E_a}{RT_2} \end{array} \right\} \quad \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

La energía de activación es la energía que debe proporcionarse para permitir que los reactivos reaccionen, y podemos describir una reacción química en términos de un diagrama de energía. Decimos que la reacción química transcurre desde reactivos a productos a lo largo de una coordenada de reacción. La coordenada de reacción es generalmente multidimensional, representada por longitudes y ángulos de enlace asociados con el proceso químico.

Aunque la ecuación de Arrhenius se usa extensamente para determinar la energía de activación en las reacciones químicas, al dibujar de **lnk** frente a **1/T** para algunas reacciones no es lineal. Este comportamiento no lineal se justifica teóricamente y tiene la expresión $k = aT^m e^{-E'/RT}$. Donde a, E' y m son constantes independientes de la temperatura.



Teoría del estado de transición:

La teoría del estado de transición o del complejo activado fue desarrollada en la década de 1930 por Eyring y Polanyi y trata sobre las especies transitorias en la vecindad de la parte más alta de la barrera de activación de la reacción. Estas especies se llaman el complejo activado o estado de transición. La idea del complejo activado como especie energizada en tránsito entre reactivos y productos ya se conocía desde que Arrhenius formulara a finales del XIX su ecuación.

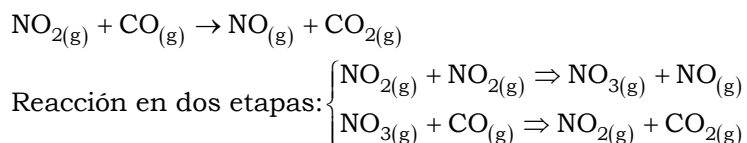
Para la reacción bimolecular $H + Br_2 \rightarrow [HBrBr]^* \rightarrow HBr + Br$ la Teoría del Estado de Transición supone que la región del estado de transición $[HBrBr]^*$ se recorre muy rápidamente, en una escala temporal correspondiente a las vibraciones moleculares.

El viaje completo desde reactivos a productos en la superficie de energía potencial, que involucra cambios de distancias internucleares de 1 nm, ocurre en tan sólo 0,1 a 10 ps. Esto se ha observado con una cámara fotográfica muy rápida que permite obtener fotograma a fotograma la evolución de la reacción química en tiempo real. Esta cámara utiliza láseres ultrarrápidos que producen pulsos de fotones de unas decenas de femtosegundo (1 fs=10⁻¹⁵s). Esta técnica de 1987 se debe a Zewail, premio Nobel en 1999.

Mecanismo de las reacciones químicas:

¿Cómo se convierten los reactivos en productos?. Comenzamos por las **reacciones elementales** que son las que transcurren en una sola etapa. La ley de velocidad para una reacción elemental se puede deducir de la reacción estequiométrica. Las reacciones complejas son las que no transcurren en una sola etapa. Una de las metas de la cinética química es determinar el mecanismo o secuencia de reacciones elementales por las que transcurre una reacción compleja.

Un mecanismo es una secuencia de reacciones químicas de una sola etapa llamadas reacciones elementales. Como ejemplo consideremos la reacción química dada por



Ninguna de las dos etapas se piensa que lleve implícitas reacciones intermedias. Una reacción que no tenga una intermedia tiene lugar en una sola etapa y se llama reacción elemental. Luego la reacción anterior es compleja cuyo mecanismo viene dado por la secuencia de dos reacciones químicas elementales (\Rightarrow).

La **molecularidad** de una reacción elemental se define por el número de moléculas de reactivos que intervienen en la reacción química. Las reacciones elementales se denominan unimoleculares, bimoleculares y trimoleculares si intervienen una, dos y tres moléculas, respectivamente. Estos términos se utilizarán sólo para describir reacciones elementales.

Como una reacción elemental no supone la formación de una reacción intermedia, los productos se deben formar directamente desde los reactivos. Para una reacción unimolecular: $A \Rightarrow$ productos; $v=k[A]$. La velocidad depende sólo de la concentración de las moléculas de A. Para las reacciones bimoleculares y termoleculares, los reactivos deben colisionar para que ocurra la reacción. Tener una colisión y no formar una reacción intermedia, una reacción elemental debe ser aquella en la que todos los reactivos colisionen simultáneamente y con la reacción llevándose a efecto inmediatamente sobre esta colisión. La frecuencia de la colisión es proporcional a la densidad, o a la concentración de las moléculas que colisionan.

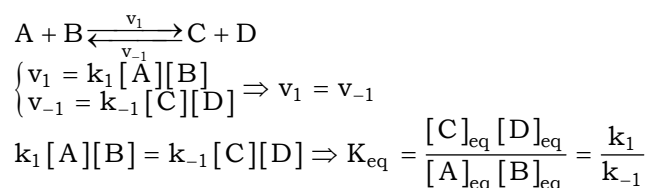
Reacción bimolecular: $A+B \Rightarrow$ productos; $v=k[A][B]$

Reacción trimolecular: $A+B+C \Rightarrow$ productos; $v=k[A][B][C]$

La probabilidad de tener una colisión simultánea entre todos los reactivos decrece cuando se incrementa la molecularidad de la reacción. Reacciones elementales con una molecularidad superior a tres no son conocidas.

Principio de estados de equilibrio detallado: establece que cuando una reacción compleja está en equilibrio, la velocidad del proceso directo es igual a la velocidad del proceso inverso para cada una de las etapas del mecanismo de reacción. El principio del equilibrio detallado $K_{eq}=k_1/k_{-1}$

La constante de equilibrio para una reacción elemental es igual a la relación de las constantes de velocidad directa e inversa. Considera la reacción reversible bimolecular



Influencia de un catalizador en el mecanismo y en la energía de activación de una reacción química:

La velocidad de una reacción se puede incrementar aumentando la temperatura, sin embargo hay limitaciones prácticas para aumentar la temperatura. Por ejemplo, las reacciones en solución están restringidas al rango de temperatura entre los puntos de fusión y ebullición del solvente. Un mecanismo completamente diferente para conseguir que la reacción vaya más rápida es hacer que la reacción proceda por un mecanismo diferente que tenga una energía de activación menor. Un catalizador es una sustancia que participa en una reacción química pero que no se consume en el proceso. Un catalizador, por participar en la reacción, proporciona un nuevo mecanismo por el que la reacción puede transcurrir. El truco es desarrollar un catalizador que haga que el proceso de la reacción se haga con una energía de activación menor. Si el catalizador está en la misma fase que los reactivos y los productos, la reacción es un ejemplo de catálisis homogénea. Si el catalizador está en una fase diferente de los reactivos y productos, la reacción es un ejemplo de catálisis heterogénea.

Como el catalizador no se consume en la reacción química, la exotermicidad o endotermicidad de la reacción no se ve alterada por su presencia.

Datos para resolver los Problemas:

Los Pesos atómicos hay que consultarlos en la Tabla Periódica.

$1J=1Pa \cdot 1m^3=10^{-5}bar \cdot 10^3dm^3=10^{-2}bar \cdot L$; $1 atm=d_{Hg} \cdot g \cdot h=101.325Pa=1,01325bar$.

$R=8,3144 J/(mol \cdot K)=0,083144 bar \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}=0,082 atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

1 bar; 25°C	O _{2(g)}	H ₂ O _(g)	H ₂ O _(l)	CO _{2(g)}	CH _{4(g)}	C ₂ H _{2(g)}	C ₂ H _{4(g)}	C ₃ H _{8(g)}	C ₄ H _{10(g)}	SO _{2(g)}	SO _{3(g)}	H ₂ S _(g)	NH _{3(g)}	NO _(g)
$\Delta_f H^\circ \left(\frac{kJ}{mol} \right)$	0	-242	-286	-394	-75	227	52	-104	-126	-297	-396	-21	-46	90
$\Delta_f G^\circ \left(\frac{kJ}{mol} \right)$	0	-229	-237	-394	-51	209	68	-23,5	-17	-300	-371	-34	-16,5	87

$S^\circ \left(\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \right)$	205	189	70	214	186	201	220	270	310	248	257	205	192	211
---	-----	-----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Problemas de Termoquímica

- 1)** Determina la energía desprendida cuando se queman totalmente 100 g de dióxido de azufre, en las condiciones estándar, para obtener trióxido de azufre. [-154,7 kJ]
- 2)** En la combustión del etano $\text{C}_3\text{H}_{8(\text{g})}$ se desprenden 1560,2 kJ/mol, y en la del eteno $\text{C}_3\text{H}_{6(\text{g})}$ se desprenden 1411,3 kJ/mol. Calcula la entalpía de la reacción $\text{C}_3\text{H}_{6(\text{g})} + \text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_{8(\text{g})}$. [-137,1 kJ/mol]
- 3)** Calcular el calor desarrollado al quemar un metro cúbico de metano en las condiciones estándar. [-35.962,6 kJ]
- 4)** En un calorímetro, de capacidad calorimétrica 641 J/K, se queman 0,3212 g de glucosa $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(\text{s})}$, a la temperatura de 298 K, aumentando esta en 7,793 K. Calcula: a) la energía interna molar estándar de combustión de la glucosa; b) la entalpía molar estándar de combustión de la glucosa; c) la entalpía estándar de formación de la glucosa. [a) $Q_v = -2799$ kJ/mol; b) $Q_p = Q_v$; c) -1280,8 kJ/mol]
- 5)** Calcula la entalpía de disociación del enlace H-I y la energía interna de disociación del mismo enlace en el yoduro de hidrógeno. Datos: entalpía de formación del $\text{HI}_{(\text{g})}$ (25,94 kJ/mol), entalpía de disociación del $\text{H}_{2(\text{g})}$ (436 kJ/mol), entalpía de disociación del $\text{I}_{2(\text{s})}$ (152,5 kJ/mol). [268 kJ/mol; 265,5 kJ/mol]
- 6)** Calcula la entalpía de disociación del enlace C-H en la molécula de metano mediante el proceso $\text{CH}_{4(\text{g})} \rightarrow \text{C}_{(\text{g})} + 4 \text{H}_{(\text{g})}$. Datos: entalpía de sublimación del $\text{C}_{(\text{s})}$ (711 kJ/mol), entalpía de disociación del $\text{H}_{2(\text{g})}$ (436 kJ/mol). [414,5 kJ/mol]
- 7)** Calcula: a) la entalpía de atomización del amoníaco $\text{NH}_{3(\text{g})} \rightarrow \text{N}_{(\text{g})} + 3 \text{H}_{(\text{g})}$; b) la energía interna del anterior proceso. Datos: la entalpía de disociación de enlace del $\text{H}_{2(\text{g})}$ es de 436 kJ·mol⁻¹ y la del $\text{N}_{2(\text{g})}$ es de 945 kJ·mol⁻¹. [a) 1172,5 kJ·mol⁻¹; b) 1165 kJ·mol⁻¹]
- 8)** Cuando una corriente eléctrica de intensidad 0,50 A conectada a una tensión de 12 V pasa durante 300 s por una resistencia en contacto térmico con agua líquida, se evaporan 0,798 g de agua. Calcula la variación de energía interna molar, el trabajo realizado sobre el sistema y por el sistema y el cambio de entalpía en el punto de ebullición. [$Q_v = 37,5$ kJ/mol; $W_{\text{por}} = -W_{\text{sobre}} = 3,1$ kJ/mol; $Q_p = 40,6$ kJ/mol]
- 9)** Calcula la entalpía molar estándar de combustión del etilbenceno, que es líquido a 1 bar y a 25°C, y el trabajo realizado sobre el sistema en la combustión. Dato: $\Delta_f H^\circ (\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{CH}_3) = -12,5$ kJ/mol. [-4569,5 kJ/mol; 6,2 kJ/mol]
- 10)** Calcula la entalpía estándar de formación del $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{g})}$ a partir de:
 $2 \text{NO}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{2(\text{g})}$ $Q_p = -114,1$ kJ/mol
 $4 \text{NO}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{N}_2\text{O}_{5(\text{g})}$ $Q_p = -110,2$ kJ/mol
 $\text{N}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{(\text{g})}$ $Q_p = +180,5$ kJ/mol
[11,3 kJ/mol]
- 11)** Calcula la entalpía y la energía interna en la combustión del propano gas a la presión de 1 bar y a la temperatura de 400 K. Considera que el calor de la reacción no varía con la temperatura. [$Q_p = -2046$ kJ/mol; $Q_v = -2049$ kJ/mol]
- 12)** Una muestra de 25 g de metano gas a 250 K y 18,5 bar se expande isotérmicamente hasta alcanzar la presión de 2,5 bar. Si el gas obedece la ley de los gases perfectos, es decir, que la variación de energía interna es cero en procesos isotérmicos, calcula el cambio de entropía del proceso. [+26 J/K].
- 13)** La cantidad de calor requerido para vaporizar un mol de cloruro de metilo en estado líquido y en su punto de ebullición (334,88 K) es de 29,4 kJ/mol. Calcula la entropía molar de vaporización a 334,88 K. [0,0878 kJ·mol⁻¹·K⁻¹].
- 14)** Sea la reacción: $2 \text{H}_2\text{S}_{(\text{g})} + 3 \text{O}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2 \text{SO}_{2(\text{g})}$. Calcula, en las condiciones estándar, el cambio de entalpía, el cambio de entropía y la energía libre o función de Gibbs. Dato: $S^\circ (\text{O}_{2(\text{g})}) = 0,205$ kJ·mol⁻¹·K⁻¹ [$Q_p = -1124$ kJ·mol⁻¹; $\Delta_f S^\circ = -0,386$ kJ·mol⁻¹·K⁻¹; $\Delta_f G^\circ = -1008$ kJ·mol⁻¹].
- 15)** Las células de combustible se diseñan para extraer trabajo eléctrico desde la reacción directa de combustibles muy asequibles. Desde el punto de vista termodinámico podemos hacer una va-

loración de la cantidad máxima de trabajo eléctrico extraíble desde varias reacciones. El metano y el oxígeno son combustibles muy asequibles. ¿Cuál es el trabajo máximo eléctrico, el trabajo mecánico y el trabajo máximo disponibles desde la reacción bajo condiciones estándar a 25°C?. Dato de la reacción: $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta_r G^\circ = -802,8 \text{ kJ/mol}$. [$W'_e = 802,8 \text{ kJ/mol}$; $W'_m = -4,9 \text{ kJ/mol}$; $W'_{\text{máx}} = 798 \text{ kJ/mol}$]

16) Sea la siguiente reacción $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$. Calcula: a) la energía libre de la reacción a la presión estándar de 1 bar y a las temperaturas de 298 K, de 500 K y de 100 K; b) la temperatura a la que la reacción deja de ser espontánea; c) la entropía de la reacción a 298 K. Considera que la entalpía de la reacción permanece constante con la temperatura. [a) -33 kJ/mol; 6,99 kJ/mol y -72,2 kJ/mol; b) 460 K; c) -199 J·mol⁻¹·K⁻¹].

17) Sea la siguiente reacción: $4 \text{NH}_3(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{NO}(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Calcula: a) la entalpía de reacción; b) el trabajo producido por la reacción y sobre la reacción; c) el calor desarrollado a volumen constante; d) la energía libre de la reacción; e) la entropía de la reacción. [a) -1172 kJ/mol; b) -12,4 kJ/mol; c) -1159,6 kJ/mol; d) -1008 kJ/mol; e) -0,55 kJ·mol⁻¹·K⁻¹]

18) Sea la reacción: $\text{Zn}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{ZnO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$. La entalpía de la reacción si se realiza en el intervalo de temperatura de 921 a 1280 K es igual a $\Delta_r H^\circ = 224 \text{ kJ/mol}$. Siendo la energía de Gibbs molar estándar (1280 K) $\Delta_r G^\circ = 33 \text{ kJ/mol}$. Considera que el cambio de entalpía molar estándar permanece constante (224 kJ/mol) cuando se incrementa la temperatura. Calcula: a) el incremento de entropía de la reacción a a 1280 K; b) la temperatura a la cual la reacción empieza a ser espontánea. [a) 0,15 kJ·mol⁻¹·K⁻¹; b) 1501,15 K]

Problemas de equilibrio químico

19) En un matraz de volumen 1 L, en el que se ha hecho el vacío, se introducen 0,0724 mol de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ y se alcanza la temperatura de 35°C. Parte del compuesto se disocia $\text{NO}_2(\text{g})$. Cuando se alcanza el equilibrio químico la presión total es de 2,1718 atm. Calcula el grado de disociación del $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ y la presión parcial del $\text{NO}_2(\text{g})$. [0,19 y 0,69 atm]

20) En un recipiente a 60°C hay una cierta cantidad de N_2O_4 y el sistema evoluciona, sin variar la temperatura, hasta el siguiente equilibrio químico: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$. Sabemos que la densidad inicial del $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ es de 2,08 g/L y cuando se alcanza el equilibrio la presión total es de 1atm. Calcula: a) el grado de disociación del N_2O_4 ; b) la K_p a 60°C. [0,62 y 2,5]

21) Sea la reacción en equilibrio: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Calcula la constante de equilibrio siendo la presión externa de 1 bar: a) si $T = 298,15 \text{ K}$; b) si $T = 500 \text{ K}$. Datos de la reacción anterior: $\Delta_r H^\circ = 87,9 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_r G^\circ = 37,2 \text{ kJ/mol}$. [a) $3,04 \cdot 10^{-7}$; b) 0,501]

22) En un recipiente de volumen 10 L se introducen 3 mol de $\text{PCl}_5(\text{g})$. Se eleva la temperatura hasta 500 K y se produce el siguiente equilibrio químico: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Calcula: a) el grado de disociación del $\text{PCl}_5(\text{g})$ una vez alcanzado el equilibrio; b) la presión total de la mezcla en equilibrio; c) la fracción molar del $\text{Cl}_2(\text{g})$ en el equilibrio; d) el grado de disociación del $\text{PCl}_5(\text{g})$ y la K_p si se duplica la presión total de la mezcla en equilibrio. Datos: $K_p(500 \text{ K}) = 0,501$; $R = 0,08314 \text{ bar} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ [a) 0,18; b) 14,7 bar; c) 0,15; d) 0,13]

23) La formación del amoníaco: $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + 3 \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$ $\Delta_r G^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) = -16,5 \text{ kJ/mol}$. Calcula la constante de equilibrio en las condiciones estándar para: a) la reacción dada anteriormente; b) la reacción $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$; c) la reacción $\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + 3 \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$. Posteriormente, analiza el efecto que sobre el equilibrio de síntesis del amoníaco tendría un aumento de la presión total y un aumento de la temperatura. [a) 777,7; b) 604883; c) 0,0013]

24) En un recipiente de 2 L hay 9,2 g de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ y se calienta hasta 600 K. Siendo la reacción $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ $\Delta_r H^\circ = 58,0 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_r G^\circ = -48,8 \text{ kJ/mol}$. Suponemos que la entalpía de la reacción no varía con la temperatura. Calcula: a) la K_p en dichas condiciones; b) el grado de disociación del $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$; c) la presión parcial del $\text{NO}_2(\text{g})$; d) la presión parcial del $\text{NO}_2(\text{g})$ en el nuevo equilibrio que se obtendría a la temperatura de 298 K. [a) 17.724; b) 0,99; c) 4,95 bar; d) 1 bar]

25) Si introducimos 2 mol de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ en un recipiente y se eleva la temperatura a 4000 K se alcanza el siguiente equilibrio químico: $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$. El vapor de agua se encuentra disociado un 55,3% y la presión total del sistema es de 1 bar. Calcula: a) la K_p a 4000 K; b) la energía libre de formación del vapor de agua a 4000 K y a 1 bar. [a) 0,332; b) -18,33 kJ/mol].

26) En un recipiente a 500 K introducimos 3 mol de $\text{H}_{2(\text{g})}$ y 1 mol de $\text{N}_{2(\text{g})}$. Al cabo de un tiempo se alcanza el siguiente equilibrio químico: $3 \text{H}_{2(\text{g})} + \text{N}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_{3(\text{g})}$ en el que el $\text{N}_{2(\text{g})}$ ha reaccionado el 15,8% y la presión total de la mezcla es de 1 bar. Calcula: a) la K_p a 500 K; b) la energía libre de la reacción a 500 K y a 1 bar. [a] 0,10; b) 9,57 kJ/mol].

27) El vapor de agua, a la temperatura de 2000 K y a la presión de 1 bar, se encuentra disociado un 0,53% en el equilibrio químico: $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{g})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{g})}$ $\Delta_r H^\circ = 266,5$ kJ/mol. Calcula: a) la K_p a 2000 K; b) la K_p a 2100 K si la entalpía no varía con la temperatura. [a] $2,8 \cdot 10^{-4}$; b) $5,9 \cdot 10^{-4}$

28) En un recipiente mezclamos los gases hidrógeno y dióxido de carbono, a la temperatura de 1260 K y siendo la presión parcial de cada gas en la mezcla inicial de 1 bar. Al cabo de un tiempo se alcanza el siguiente equilibrio: $\text{H}_{2(\text{g})} + \text{CO}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CO}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ $K_p = 1,59$. Calcula: a) la presión de cada gas en el equilibrio; b) la entalpía del proceso si la constante de equilibrio a 800 K es igual a $K_p = 0,236$. [a] 0,44 bar y 0,56 bar; b) 34,75 kJ/mol]

29) Introducimos en un recipiente 1 mol de $\text{H}_{2(\text{g})}$ y 1 mol de $\text{CO}_{2(\text{g})}$, elevamos la temperatura a 800 K y se alcanza el equilibrio químico $\text{H}_{2(\text{g})} + \text{CO}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CO}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$. Siendo, a 800 K, la entalpía de la reacción $\Delta_r H^\circ = 34,78$ kJ/mol y la constante $K_p = 0,236$. Calcula: a) la cantidad de $\text{H}_{2(\text{g})}$ en el equilibrio a 800 K; b) la constante de equilibrio y la cantidad de $\text{H}_{2(\text{g})}$ en el nuevo equilibrio a 1200 K si la entalpía no varía con la temperatura. [a] 0,67 mol; b) 1,35 y 0,46 mol]

30) En un recipiente introducimos 1 mol de hidrógeno y 1 mol de yodo. Se calienta hasta alcanzar la temperatura de 1000 K y al cabo de un tiempo se establece el siguiente equilibrio químico: $\text{H}_{2(\text{g})} + \text{I}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{HI}_{(\text{g})}$ siendo $K_p = 29,1$ y $\Delta_r H^\circ = -12,93$ kJ/mol. Calcula: a) la cantidad de sustancia de $\text{HI}_{(\text{g})}$ en el equilibrio a la temperatura de 1000 K; b) la cantidad de sustancia de $\text{HI}_{(\text{g})}$ en el nuevo equilibrio a la temperatura de 700 K considerando que la entalpía no varía con la temperatura. [a] 1,46 mol; b) 1,58 mol]

31) El elemento químico estaño existe en dos formas alotrópicas, el estaño blanco y el estaño gris, que se transforman una en otra $\text{Sn}_{(\text{s})(\text{blanco})} \rightleftharpoons \text{Sn}_{(\text{s})(\text{gris})}$. La entalpía de la transformación es $\Delta_r H^\circ = -2,1$ kJ·mol⁻¹ y la entropía es $\Delta_r S^\circ = -7,4$ J·mol⁻¹·K⁻¹. a) Calcula si el estaño blanco se transforma en estaño gris a -30°C. b) Calcula la temperatura en la que el proceso estará en equilibrio. [a] sí porque $\Delta_r G^\circ = -0,30$ kJ·mol⁻¹; b) 283,8 K]

32) Un vaso contiene dióxido de carbono a una presión de 0,824 bar. Introducimos grafito, que es una forma sólida del carbono, y la presión total aumenta hasta 1,366 bar. Si el proceso químico que ocurre es $\text{CO}_{2(\text{g})} + \text{C}_{(\text{s})} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_{(\text{g})}$ calcula la K_p . [4,17]

33) En la tabla adjunta se recogen los valores, a distintas temperaturas, de la constante del equilibrio químico $2 \text{SO}_{3(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{SO}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})}$

T(K)	298	400	600	800	1000
K_p	$2,82 \cdot 10^{-25}$	$1,78 \cdot 10^{-16}$	$1,98 \cdot 10^{-8}$	$1,29 \cdot 10^{-3}$	$2,64 \cdot 10^{-1}$

a) Justifique si la reacción anterior es endotérmica o exotérmica. b) Explique cómo afecta al equilibrio un aumento de la presión, manteniendo constante la temperatura. c) Calcule a 298 K la constante K_p del equilibrio $2 \text{SO}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{SO}_{3(\text{g})}$. [$3,55 \cdot 10^{24}$]

34) Se ha alcanzado el equilibrio $2 \text{CO}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_{2(\text{g})}$ $\Delta_r H^\circ = -567$ kJ/mol. Razone si se pudiese aumentar el rendimiento de dióxido de carbono: a) disminuyendo la presión; b) elevando la temperatura; c) elevando la presión parcial de O_2 .

35) En un matraz de 5 L se introducen 2 mol de $\text{PCl}_{5(\text{g})}$ y 1 mol de $\text{PCl}_{3(\text{g})}$. La temperatura se eleva hasta 250°C y se establece el equilibrio $\text{PCl}_{5(\text{g})} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(\text{g})} + \text{Cl}_{2(\text{g})}$ siendo la constante de equilibrio $K_c = 0,042$. Calcule, en el equilibrio: a) la cantidad de sustancia de los tres compuestos; b) el grado de disociación del PCl_5 . [a] 1,72 mol; 1,28 mol y 0,28 mol; b) 0,14]

Problemas de Cinética química

1) La constante de velocidad para la reacción $2 \text{HI}_{(\text{g})} \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{g})} + \text{I}_{2(\text{g})}$ a la temperatura de 575 K es de $1,22 \cdot 10^{-6}$ dm³·mol⁻¹·s⁻¹ y a 716 K es de $2,50 \cdot 10^{-3}$ dm³·mol⁻¹·s⁻¹. Determina el valor de la energía de activación considerando como dato la ecuación: $\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$. [$E_a = 185$ kJ/mol]

2) El peróxido de hidrógeno H_2O_2 se descompone en agua por un proceso cinético de primer orden. Una solución de H_2O_2 en agua de concentración $0,156 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ tiene una velocidad inicial de $1,14\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$. Calcula la constante de velocidad para la reacción de descomposición y la semivida de dicha reacción. [$v_i=k[\text{H}_2\text{O}_2]_i$; $k=7,31\cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $t_{1/2} = 9482 \text{ s}$]

3) El uranio-238 se desintegra en plomo-206 con un periodo de semidesintegración de $4,51\cdot 10^9$ años. Una muestra de sedimento oceánico contiene $1,50 \text{ mg}$ de uranio-238 y $0,460 \text{ mg}$ de plomo-206. Estima la edad del sedimento considerando que el plomo-206 se ha formado sólo por la desintegración del uranio y que el plomo no se desintegra. [$t = 1,97\cdot 10^9$ años].

Reacciones de transferencia de protones

- Desarrollo histórico de los conceptos ácido y base
- Teoría de ácidos y de bases de Arrhenius. Concepto de Neutralización
- Teoría de ácidos y bases de Brønsted y Lowry. Concepto de Neutralización y reacciones de neutralización. Tipos de disolventes
- El equilibrio químico de disociación del agua
- Concepto de pH. Escala de pH
- Fuerza relativa de ácidos y bases en medio acuoso
- Cálculo de pH. Ejemplos de problemas
- Concepto de Hidrólisis. Ejemplos de problemas de hidrólisis
- Disoluciones reguladoras. Ejemplos de problemas de disoluciones reguladoras
- Titulaciones ácido-base. Indicadores. Ejemplos de problemas de titulaciones.
- Práctica de preparación de disoluciones
- Práctica de la representación de la titulación $\text{CH}_3\text{COOH-NaOH}$
- Práctica de la titulación de un vinagre comercial con NaOH 0,1 M
- **Problemas** propuestos y **Problemas resueltos**

Desarrollo histórico de los conceptos ácido y base.-

Dos de los conceptos más importantes en la Química son los de ácido y de base. Los primeros conceptos de ácido fueron de carácter empírico. Ácido, es una palabra que procede del latín acetum (vinagre).

En **1613 Robert Boyle** afirmó que las propiedades de un ácido consisten en los siguientes aspectos: su acción disolvente sobre varias sustancias, su capacidad de tornar rojos ciertos colorantes azules de las plantas, producir efervescencia cuando se disolvía en determinadas sustancias, tales como la caliza, y tener el denominado sabor ácido en disoluciones diluidas.

Otro grupo de sustancias de propiedades completamente diferentes a la de los ácidos son los álcalis. Que es un nombre árabe (al-qali) que significa sosa o ceniza de plantas alcalinas. Los álcalis se obtuvieron al principio a partir de cenizas de varias plantas. Las propiedades características de los álcalis son su capacidad para disolver azufre y aceites, modificar el color de ciertos colorantes vegetales y, en particular, neutralizar los efectos de los ácidos.

En **1744 Rouelle** extendió el concepto de álcali introduciendo la clase más general de compuestos conocidos como bases. Rouelle, mantenía que las sales resultan de la combinación de un ácido y de una base. Por tanto, las bases podían definirse como especies que reaccionan con los ácidos para formar sales. De acuerdo con Rouelle, el grupo de sustancias conocidas como bases incluiría los álcalis, las tierras alcalinas equivalentes de los álcalis, los metales y ciertos aceites.

A finales del **XVIII Lavoisier** observó que muchos de los ácidos más comunes resultan de la unión del oxígeno con los no metales, tales como el S y el P. Esto le llevó a la conclusión de que las propiedades peculiares de los ácidos podían atribuirse a la presencia del oxígeno. La hipótesis de Lavoisier, que consideraba el oxígeno como el elemento fundamental en los ácidos, se desechó como resultado de los estudios experimentales. Ya que ciertas especies, que se comportaban como ácidos, no se lograba comprobar, experimentalmente, que tuvieran oxígeno. Tal como el ácido muriático, hoy llamado ácido clorhídrico.

Gay-Lussac y **Humphrey Davy**, fueron los primeros en cuestionar la hipótesis de Lavoisier. Debido a que no se podía determinar, experimentalmente, la presencia de oxígeno en el ácido muriático, aceptaron que este ácido no contenía oxígeno. Aunque, muchos químicos, de la época consideraron que los métodos experimentales conocidos no lo determinaban. Por otra parte, Gay-Lussac comprobó experimentalmente que los ácidos yodhídrico y cianhídrico tampoco contenían oxígeno. Por eso, a estos compuestos que no contenían oxígeno y que se comportaban como ácidos les llamó hidrácidos. Se consideraban, como si fuesen una nueva clase de ácidos y, de este modo, no rompían con la hipótesis de Lavoisier.

Este punto de vista fue arrastrado hasta **1838** en que **Liebig** definía los ácidos como compuestos que contienen hidrógeno y en los que el hidrógeno podía ser sustituido por un metal. De esta forma se agruparon todos los ácidos en un único grupo.

Teoría de ácidos y de bases de Arrhenius.-

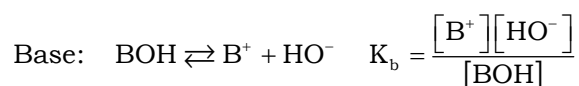
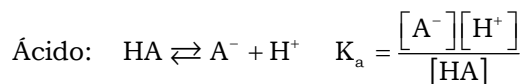
La teoría de ácidos y bases la desarrolló Arrhenius entre 1880 y 1890, basándose en comprobaciones experimentales. Hasta Arrhenius, hemos analizado que los ácidos se clasificaban en términos de propiedades observables, pero no se podía entender nada desde el punto de vista

cuantitativo. Por ejemplo, por qué unos ácidos son más fuertes que otros. Arrhenius, basándose en la **teoría de la disociación electrolítica** en iones, comprobada por él, demostró que los ácidos, las bases y las sales al disolverlos en agua se disocian en sus iones. Así, si disolvemos la sal común (NaCl) en agua, lo que tendremos en la disolución son los iones sodio (Na^+) y cloruro (Cl^-).

La *teoría de Arrhenius* de los ácidos y de las bases nos dice:

“ácido, es un compuesto que, en disolución acuosa, transfiere iones hidrógeno (H^+), y base es un compuesto que en, disolución acuosa, transfiere iones hidróxido (HO^-)”.

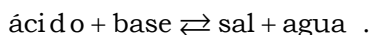
En todos los procesos de disociación iónica al cabo de un tiempo se alcanza el equilibrio químico. Por tanto, los ácidos y las bases tienen una determinada constante de equilibrio, a una temperatura especificada.



La teoría de Arrhenius, conduce a determinaciones cuantitativas de la fuerza de los ácidos y de la fuerza de las bases: *“Un ácido será más fuerte si transfiere más iones hidrógeno, es decir, si se disocia más. Por tanto, un ácido será más fuerte si su constante de equilibrio de disociación es mayor. Una base será más fuerte mientras mayor sea su constante de equilibrio de disociación”.*

Neutralización:

La reacción de un ácido con una base se llama **neutralización** de uno por el otro para formar un compuesto “neutro”. El cual, no es un ácido ni una base ni una molécula de disolvente. El proceso de **neutralización** de un ácido por una base consiste en la siguiente reacción:



Ejemplo de neutralización: $\text{HCl}_{(\text{aq})} + \text{NaOH}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{NaCl}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$. La neutralización en la disolución acuosa es una reacción iónica $\text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

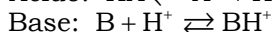
A pesar del éxito del éxito de la teoría de Arrhenius pronto se pusieron de manifiesto las siguientes **limitaciones**:

1. Consideraba solo las reacciones acuosas y excluía las reacciones ácido-base en fase gaseosa y en otros disolventes.
2. La definición de base, quedaba restringida a los compuestos que contienen iones hidróxido en su molécula. Sin embargo, el amoníaco (NH_3) que se comporta como base, no contiene iones hidróxido.

Teoría de ácidos y bases de Brönsted y Lowry.-

En **1923** Brönsted en Dinamarca y Lowry en Inglaterra, independientemente, propusieron unas definiciones de ácidos y bases más generales:

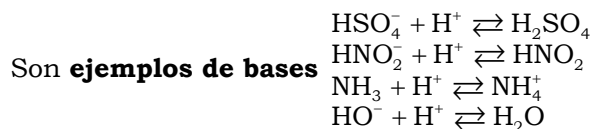
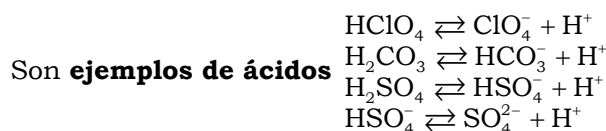
“ácidos son sustancias (moléculas o iones) que pueden dar protones a otras especies químicas y las bases son sustancias (moléculas o iones) que pueden aceptar protones de otras especies químicas”.



Como los procesos químicos son reversibles se puede concluir que:

- Si un *ácido* (HA) da un protón, se transforma en otra especie (A⁻) que es capaz de aceptarlo, y se llama su *base conjugada*: $\text{ácido}_1 \rightleftharpoons \text{base}_1 + \text{H}^+$
- Si una *base* (B) acepta un protón, se transforma en una especie (BH⁺) que es capaz de darlo, y se llama su *ácido conjugado*: $\text{base}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ácido}_2$

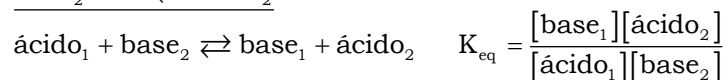
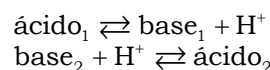
La base conjugada de un ácido, según Brönsted, es la base que se forma cuando el ácido ha perdido un protón. El ácido conjugado de una base es el ácido que se forma cuando la base ha aceptado un protón. De tal forma que siempre cada ácido posee su base conjugada y cada base un ácido conjugado: siendo los pares conjugados ácido₁/base₁ y ácido₂/base₂.



Neutralización: es la reacción de un ácido con una base, debido a que el protón que cede un ácido no puede existir aislado. La reacción ácido-base tendrá lugar solamente si la base posee una afinidad protónica mayor que la base conjugada del que cede el protón.

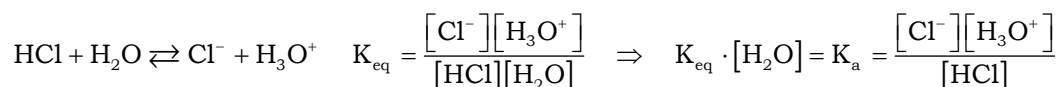
Importancia del disolvente: Algunos disolventes, como especies químicas que son, poseen propiedades ácidas y otros básicas. Por tanto, en las disoluciones, hemos de tener en cuenta la influencia del disolvente. Por ejemplo, la urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ disuelta en agua es una base débil, si está disuelta en ácido acético CH_3COOH se hace una base más fuerte, y si está disuelta en amoníaco líquido NH_3 es un ácido. Por lo que podemos decir que el carácter ácido o base y la fuerza de un ácido o de una base son conceptos relativos. Ya que va a depender del medio o del disolvente. Por tanto, una especie química disuelta en un determinado disolvente, tendrá un carácter ácido o básico dependiendo del disolvente. En la teoría de Brønsted-Lowry el disolvente va a ser fundamental, porque puede tener capacidad de aceptar o ceder protones. Es decir, sus características ácidas o básicas son muy importantes. Por otra parte, el disolvente puede facilitar o no la disociación de los protones debido a su constante dieléctrica.

Reacción de neutralización:

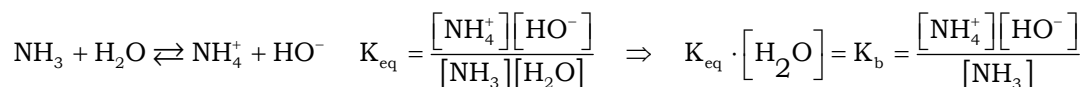


La reacción ácido-base consiste en una transferencia de protones del ácido a la base. Si el disolvente es el agua los ácidos generan iones oxonio (H_3O^+) y las bases generan iones hidróxido (HO^-).

Ejemplo de ácido:



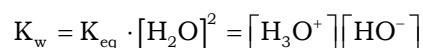
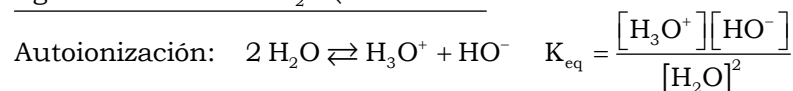
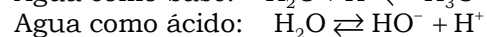
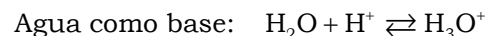
Ejemplo de base:



Tipos de disolventes:

Disolventes Anfipróticos	Neutros	agua, metanol, fenol
	Protogénicos	ácidos sulfúrico, metanoico, etanoico
	Protofilicos	amoníaco, aminas, amidas
Disolventes Apróticos	Inertes	hidrocarburos alifáticos, benceno, tetracloruro de carbono
	Protofilicos	anilina, dimetil éter
	Dipolares	etanonitrilo, nitrometano, propanona, N,N-dimetilformamida

El equilibrio químico de disociación del agua.- El agua es un disolvente anfiprótico, es decir, puede dar protones, comportándose como ácido, o puede aceptarlos, comportándose como base. Por tener esta propiedad el agua se autoioniza:



Como la concentración del agua es constante, $[H_2O] = \frac{1 \text{ mol}}{0,018 \text{ L}} = 55,55 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, entonces obtenemos una nueva constante de equilibrio, $K_w = [H_3O^+][HO^-]$, que depende de la temperatura y se denomina **producto iónico del agua**, que a 25°C (298,15 K) tiene de valor $1,0 \times 10^{-14}$. Por tanto:

- Si en agua disolvemos un ácido, éste se disocia dando protones al agua, y en la disolución resultante aumentará la concentración de iones oxonio (hidronio). Si aplicamos el principio de Le Chatelier, al equilibrio de autoionización del agua, disminuirá la concentración de iones hidróxido y se formará más agua. Ya que el producto iónico del agua debe permanecer constante.
- Si en agua disolvemos una base, ésta aceptará los protones dados por el agua, y en la disolución disminuirá la concentración de iones oxonio. Luego el sistema responde disociando más agua y aumentará la concentración de iones hidróxido.

A 25°C como el producto iónico del agua, $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$, podemos tener tres tipos de disoluciones:

- Disolución neutra:** si $[H_3O^+] = [HO^-]$, entonces $[H_3O^+] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L (M)}$.
- Disolución ácida:** si $[H_3O^+] > [HO^-]$, entonces $[H_3O^+] > 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L (M)}$.
- Disolución básica:** si $[H_3O^+] < [HO^-]$, entonces $[H_3O^+] < 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L (M)}$.

Concepto de pH. Escala de pH.-

Debido a que las concentraciones de los iones hidrógeno, H^+ , en las disoluciones es muy pequeña, es más sencillo definir las en términos de una escala logarítmica denominada pH. Si estamos utilizando disoluciones acuosas es lo mismo que iones oxonio H_3O^+ .

Concepto de pH: "Se define el pH de una disolución muy diluida, a concentración muy baja, como un número adimensional que es igual a menos el logaritmo de la concentración de los iones hidrógeno en la disolución $pH = -\log[H^+]$. Si la concentración no está muy diluida se define como menos el logaritmo de la actividad de los iones hidrógeno $pH = -\log[a_{H^+}] \approx -\log[H^+]$ ".

En disoluciones muy diluidas: $\left\{ \begin{array}{l} a_{H^+} = \gamma \frac{m_{H^+}}{m^0} \\ \gamma = 1 \end{array} \right\} a_{H^+} \approx [H^+] = 10^{-pH}$

Si aplicamos el logaritmo al producto iónico y después le cambiamos de signo obtenemos:

$$K_w = [H_3O^+][HO^-] = 10^{-14} \quad \left\{ \begin{array}{l} \log K_w = \log[H_3O^+] + \log[HO^-] = -14 \\ -\log K_w = -\log[H_3O^+] - \log[HO^-] = 14 \end{array} \right\}$$

$$pK_w = pH + pOH = 14$$

Escala de pH: A 25°C, el producto iónico del agua es $K_w = [H_3O^+][HO^-] = 1,0 \times 10^{-14}$, y podemos tener tres tipos de disoluciones:

- Disolución neutra:** $[H_3O^+] = [HO^-] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ y **pH=pOH=7**.
- Disolución ácida:** $[H_3O^+] > [HO^-]$; $[H_3O^+] > 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ y **pH<7** (pOH>7).
- Disolución básica:** $[H_3O^+] < [HO^-]$; $[H_3O^+] < 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ y **pH>7** (pOH)<7).

Si el sistema está a 37°C (cuerpo humano) el producto iónico del agua tiene de valor $K_w = [H_3O^+][HO^-] = 2,1 \times 10^{-14}$. La disolución será neutra cuando $[H_3O^+] = 1,45 \times 10^{-7} \text{ M}$ y el valor del pH será igual a 6,8.

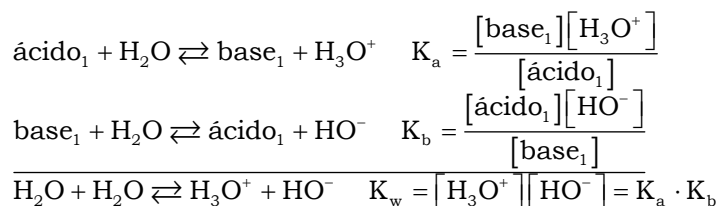
Fuerza relativa de ácidos y bases en medio acuoso.-

La fortaleza o debilidad de un ácido y de una base se mide por el grado de ionización. Es decir, por el poder de dar protones de un ácido o de aceptarlos de una base.

En la teoría de Brønsted-Lowry hemos visto que el disolvente es muy importante al estudiar el carácter ácido y básico, así como la fuerza relativa de los ácidos y de las bases. Para cuantificar la fuerza relativa de los ácidos y de las bases, es necesario escoger un disolvente de referen-

cia. Este disolvente nos ha de servir tanto, para los ácidos como para las bases y, para establecer los valores de las constantes de ionización, que nos van a dar la fuerza relativa. El disolvente elegido ha de ser anfiprótico, es decir, ha de tener carácter ácido y básico, por lo que se ha elegido el agua.

Para un ácido y su base conjugada:



El producto de las constantes de un ácido y de su base conjugada coincide con el producto iónico del agua:

$$K_w = K_a \times K_b = 1,0 \times 10^{-14} .$$

Si un ácido es fuerte ($K_a > 10^{-2}$) su base conjugada es muy débil ($K_b < 10^{-8}$). Si un ácido es débil ($K_a < 10^{-2}$) o muy débil ($K_a < 10^{-8}$) sus bases conjugadas son de muy débil a fuerte.

Cálculo de pH.-

El **pH** de una disolución se deduce de una **ecuación** que lo relaciona con la **concentración** de ácido o de base, con la **constante de equilibrio** de acidez o basicidad y con el **grado de disociación**.

$$\left. \begin{aligned} K_w &= [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = 10^{-14} \\ \text{p}K_w &= \text{pH} + \text{pOH} = 14 \end{aligned} \right\} \left. \begin{aligned} \text{pH} &= -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \\ \text{pH} &= 14 - \text{pOH} \end{aligned} \right\}$$

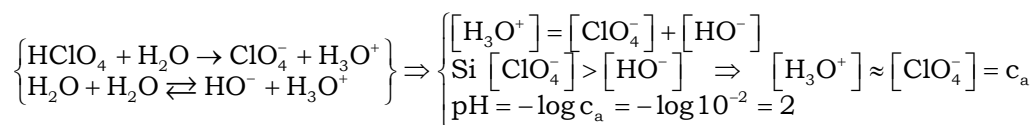
En todas las disoluciones hay que tener en cuenta que la disolución ha de ser eléctricamente neutra (**principio de electroneutralidad**). Si disolvemos un ácido en agua tenemos dos equilibrios: el de disociación del ácido y el de disociación del agua. Siendo este último muy pequeño. Por lo que la concentración de iones oxonio presentes $[\text{H}_3\text{O}^+]$ procede de la disociación del ácido y del agua. Y por tanto será igual a la suma de las concentraciones de la base conjugada del ácido $[\text{A}^-]$ y de los iones hidróxido $[\text{HO}^-]$:

$$\left. \begin{aligned} \text{HA} + \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+ & K_a &= \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \\ \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons \text{HO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ & K_w &= [\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} \end{aligned} \right\} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{HO}^-]$$

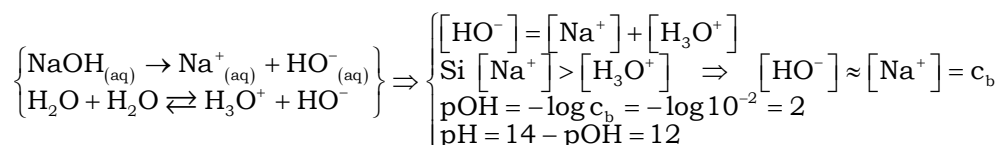
Ejemplos de problemas de cálculo de pH:

1º) Cálculo de pH de ácidos y bases fuertes: La concentración de los iones hidrógeno o hidróxido, en la disolución, es igual a la de los ácidos o de las bases. Ya que consideramos que la disociación de estos se realiza al 100%.

Por ejemplo, el ácido perclórico es un ácido muy fuerte disuelto en agua. Si tenemos una disolución, de concentración de $c_a = 0,01 \text{ M}$, como está disociado al 100%, siendo el grado de disociación es igual a 1, la concentración de iones hidrógeno en el agua será igual a la del ácido perclórico. La concentración de iones hidrógeno debida a la auto-disociación del agua es muy pequeña y se desprecia.



De igual forma, el hidróxido de sodio es una base muy fuerte disuelta en agua. Por lo que si tenemos una disolución, de concentración de $c_b = 0,01 \text{ M}$, como está disociada al 100%, la concentración de iones hidróxido en el agua será igual a la del hidróxido de sodio. Despreciamos la concentración de iones hidróxido debida a la auto-disociación del agua, ya que es muy pequeña.

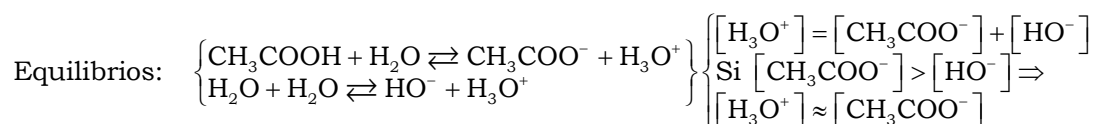


2º Cálculo del pH de un ácido débil: El ácido débil está disociado parcialmente, es decir, menos del 100% y el grado de disociación es menor que 1. Siendo el grado de disociación la fracción molar de la especie disociada.

Por ejemplo, vamos a determinar el pH de una disolución de un vinagre de 4º, es decir que tiene 4 g de acético acético por cada 100 mL de disolución. El ácido acético es un ácido débil que en la condiciones estándar tiene una $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

$$\text{La concentración del vinagre es igual a } c_a = \frac{3 \text{ g}}{100 \text{ mL}} = \frac{0,05 \text{ mol}}{0,100 \text{ L}} = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\text{El grado de disociación en el equilibrio es: } \alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{c_a} \leq 1$$



$$\text{Equilibrio del ácido acético } \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \\ c_a(1-\alpha) \qquad \qquad c_a\alpha \qquad \qquad c_a\alpha \end{array} \right.$$

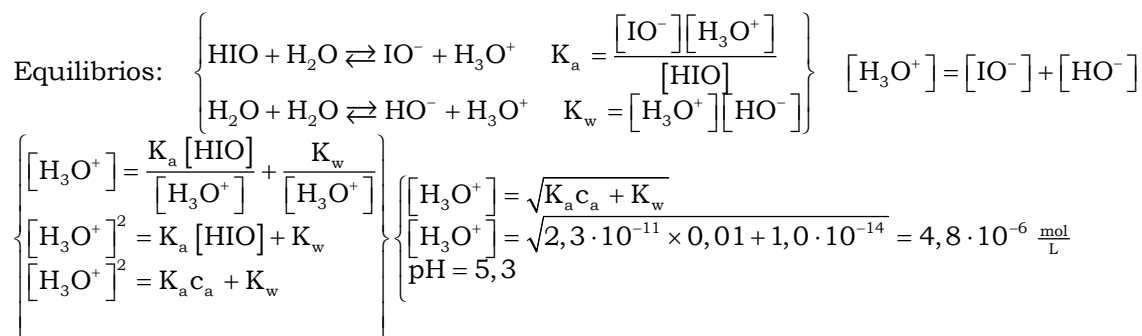
$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(c_a\alpha)(c_a\alpha)}{c_a(1-\alpha)} = \frac{c_a\alpha^2}{1-\alpha}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} c_a\alpha^2 + K_a\alpha - K_a = 0 \\ \alpha = \frac{-K_a \pm \sqrt{(K_a)^2 + 4c_aK_a}}{2c_a} \\ \alpha = 0,005899 \end{array} \right. \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = c_a\alpha = 2,95 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow \text{pH} = 2,53$$

El grado de disociación depende de la concentración, $\frac{K_a}{c_a} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$, así para el ácido acético a concentraciones 0,100 M; 0,0001 M y $1,0 \times 10^{-6}$ M los grados de disociación son 0,0140; 0,430 y 0,999.

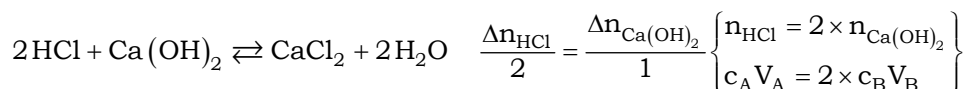
3º Cálculo del pH de un ácido muy débil: Si el ácido es muy débil ($K_a < 10^{-8}$) o la concentración del ácido es muy pequeña hay que considerar los dos equilibrios, el del ácido y el de auto-disociación del agua.

Por ejemplo, vamos a determinar el pH de una disolución de ácido hipoyodoso, de concentración 0,01 M. El ácido hipoyodoso es un ácido muy débil de $K_a = 2,3 \cdot 10^{-11}$.



4º Cálculo del pH de una mezcla de un ácido fuerte y de una base fuerte:

Vamos a determinar el pH resultante al mezclar 25 mL de una disolución de HCl, de concentración 0,01 M, con 10 mL de una disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de concentración 0,01 M. La reacción que tiene lugar al mezclar:



Para determinar el pH resultante hemos de calcular si la reacción es completa o no. La reacción es completa si el número de moles mezclados son equivalentes estequiométricamente y el pH será neutro.

$$\left\{ \begin{array}{l} (n_{\text{HCl}})_i = c_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} = 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,025 \text{ L} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \\ (n_{\text{Ca}(\text{OH})_2})_i = c_{\text{Ca}(\text{OH})_2} \times V_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,010 \text{ L} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \end{array} \right\}$$

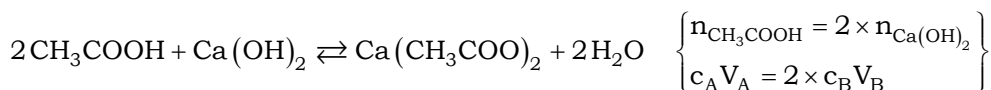
Reacciona el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y queda HCl

$$n_{\text{HCl}} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} - 2 \times n_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} - 2 \times 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

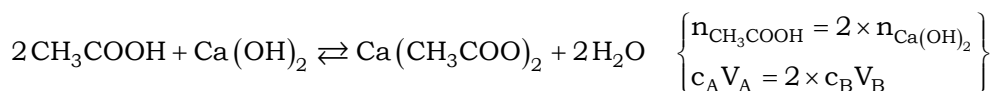
$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{n_{\text{HCl}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{Ca}(\text{OH})_2}} = \frac{0,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{0,035 \text{ L}} = 1,43 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow \text{pH} = 2,8$$

5º) Cálculo del pH de una mezcla de un ácido débil y de una base fuerte:

Vamos a calcular el pH resultante de la mezcla de 25 mL de una disolución de CH_3COOH , de concentración 0,01 M y de $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$, con 10 mL de una disolución de la base fuerte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de concentración 0,01 M. La reacción que tiene lugar al mezclar es



Al ser el CH_3COOH un ácido débil la reacción con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que es una base fuerte, produce CH_3COO^- que es su base conjugada. Para determinar el pH resultante hemos de calcular si la reacción es completa o no.



$$\left\{ \begin{array}{l} n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = c_a \times V_a = 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,025 \text{ L} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \\ n_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = c_b \times V_b = 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,010 \text{ L} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \end{array} \right\}$$

Reacciona el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y queda CH_3COOH

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} - 2 \times n_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} - 2 \times 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \\ c_a V_a - 2 \times c_b V_b \quad 2 \times c_b V_b \quad c \times ? \end{array} \right\} \quad K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_a \frac{\frac{c_a V_a - 2 \times c_b V_b}{V_a + V_b}}{\frac{2 \times c_b V_b}{V_a + V_b}} = K_a \frac{c_a V_a - 2 \times c_b V_b}{2 \times c_b V_b}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,75 \cdot 10^{-5} \times \frac{2,5 \cdot 10^{-4} - 2,0 \cdot 10^{-4}}{2,0 \cdot 10^{-4}} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 4,375 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow \text{pH} = 5,36$$

Hidrólisis.-

El fenómeno de la hidrólisis se observa cuando se disuelven ciertas sales en agua que se altera el pH de la misma. Es decir, si el pH del agua es neutro ($\text{pH}=7$), cuando se disuelven ciertas sales se cambia a ácido o básico.

Las sales están constituidas por un catión y por un anión. El catión se considera procedente de una base y el anión de un ácido. Por ejemplo, la sal NaCl está constituida por el catión Na^+ procedente de la base NaOH y por el anión Cl^- procedente del ácido HCl .

Se observa, experimentalmente, que el cambio de pH en el agua depende del tipo de sal. Siendo las sales de los siguientes tipos:

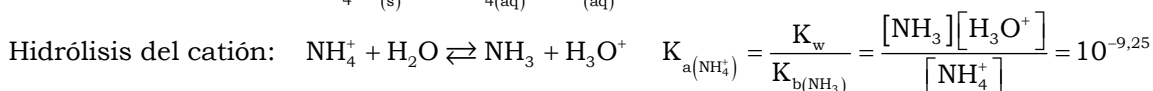
- 1) Sal procedente de un ácido fuerte y base fuerte ($\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl}$): el pH resultante será neutro.
- 2) Sal procedente de un ácido fuerte y base débil ($\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$): el pH resultante será ácido.
- 3) Sal procedente de un ácido débil y base fuerte ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCH}_3\text{COO}$): el pH resultante será básico.
- 4) Sal procedente de un ácido débil y base débil ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$): el pH resultante dependerá del que sea más fuerte el ácido o la base.

En la teoría clásica de Arrhenius, se consideraba que, las sales reaccionan con el agua originando lo que se llama reacción de hidrólisis, es decir, rotura del agua. Sin embargo, en la teoría de Brønsted-Lowry, la hidrólisis es un proceso ácido-base entre los iones de la sal y la molécula de agua. Ya que al disolver la sal en agua, se disocia en sus iones que se comportan como ácidos o como bases.

Ejemplos de problemas de hidrólisis:

1º) Sal procedente de un ácido fuerte y base débil. La sal NH_4Cl , cloruro de amonio, que es una sal procedente o formada del ácido clorhídrico, que es un ácido fuerte, y del amoniaco, que es una base débil. En agua neutra se observa que la disolución resultante es ácida. *La sal cloruro de amonio, NH_4Cl , se disocia totalmente en sus iones amonio, $(\text{NH}_4)^+$, y cloruro Cl^- .* Los iones amonio y cloruro, tienen la misma concentración que la inicial de la sal cloruro de amonio (c_{sal}), y reaccionan con el agua.

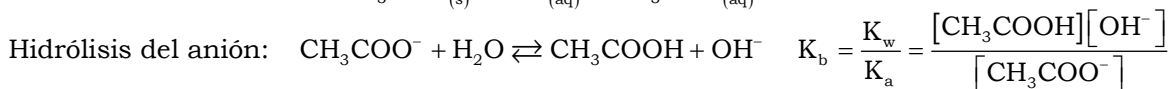
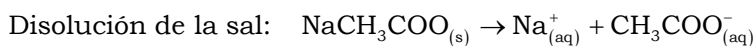
El ion amonio es un ácido muy débil, pero el ion cloruro es una base tan débil que el balance final es que la disolución es ácida debido al ion amonio. Las reacciones que tienen lugar:



NH_4^+	NH_3	H_3O^+
$c_s - x$	x	x
$c_s(1 - \alpha_h)$	$c_s \alpha_h$	$c_s \alpha_h$

$$K_{a(\text{NH}_4^+)} = \frac{x^2}{c_s - x} \left\{ \begin{array}{l} x^2 + K_{a(\text{NH}_4^+)}x - K_{a(\text{NH}_4^+)}c_s = 0 \\ -\left(K_{a(\text{NH}_4^+)}\right) \pm \sqrt{\left(K_{a(\text{NH}_4^+)}\right)^2 + 4 \times K_{a(\text{NH}_4^+)}c_s} \\ x = \frac{\quad}{2} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} [\text{H}_3\text{O}^+] = x \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ \text{pH} = -\log x \end{array} \right.$$

2º) Sal procedente de un ácido débil y base fuerte. La sal NaCH_3COO , acetato de sodio, que es una sal procedente del ácido acético, que es un ácido débil, y del hidróxido de sodio, que es una base fuerte, al disolverla en agua neutra se observa que la disolución resultante es básica. *La sal acetato de sodio, NaCH_3COO , se disocia totalmente en sus iones sodio, Na^+ , y acetato, CH_3COO^- .* Los iones sodio y acetato tienen la misma concentración que la inicial de la sal, y reaccionan con el agua. El ion sodio es un ácido muy débil, pero el ion acetato es una base débil que el balance final es que la disolución es básica debido al ion acetato. En primer lugar, la sal al disolverla se disocia totalmente, al 100%, en sus iones

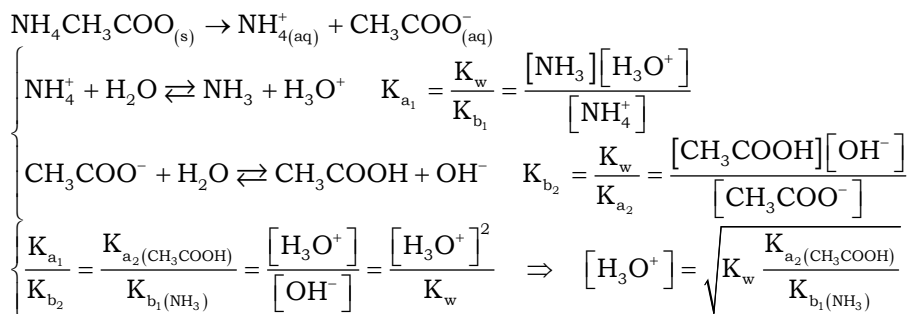


CH_3COO^-	CH_3COOH	OH^-
$c_s - x$	x	x
$c_s(1 - \alpha_h)$	$c_s \alpha_h$	$c_s \alpha_h$

$$K_{b(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = \frac{x^2}{c_s - x} = \frac{(c_s \alpha_h)^2}{c_s(1 - \alpha_h)}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} x^2 + K_b x - K_b c_s = 0 \\ -\left(K_b\right) \pm \sqrt{\left(K_b\right)^2 + 4 \times K_b c_s} \\ x = \frac{\quad}{2} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} [\text{H}_3\text{O}^+] = x \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ \text{pH} = -\log x \end{array} \right.$$

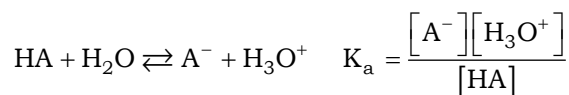
3º) Sal procedente de un ácido débil y de una base débil. Consideremos la sal acetato de amonio, procedente de un ácido débil y una base débil. Al disolverla en agua la sal se ioniza totalmente en iones acetato e iones amonio, que al ser base débil y ácido débil, producen las siguientes reacciones:



Disoluciones reguladoras.-

Las disoluciones reguladoras o amortiguadoras (buffer) son aquellas que resisten los cambios en el pH cuando se añaden ácidos o bases o cuando se diluyen. Están formadas de una mezcla de un ácido débil y su base conjugada.

Las disoluciones reguladoras, en la zona media del pH, están formadas por una mezcla de un ácido débil y de una sal de dicho ácido de la misma concentración, que suele ser moderadamente alta. Al mezclar, con las mismas concentraciones, un ácido débil con una sal de dicho ácido lo que tenemos es una mezcla de dicho ácido débil y de su base conjugada (que procede de la disociación de la sal) con las mismas concentraciones.

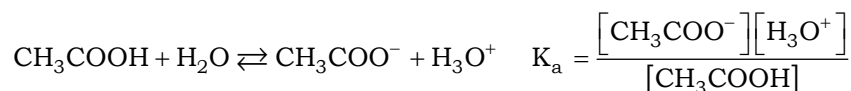


$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$\text{Ecuación Henderson-Hasselbalch: } \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

En el equilibrio químico, formado por el ácido débil con su base conjugada, si las concentraciones son iguales, el valor del pH de la disolución coincide numéricamente con el del pK_a del ácido.

Consideremos, por ejemplo, la disolución reguladora formada por ácido acético y acetato de sodio. Siendo iguales las concentraciones del ácido acético y de la sal acetato de sodio. La sal, está totalmente disociada, y la concentración de ion acetato coincide con la de la sal. La concentración del ácido acético, una vez alcanzado el equilibrio, es igual al del ácido, ya que el acetato le impide disociarse por efecto del ion común. Aplicando el principio de Le Chatelier, si son iguales las concentraciones del ácido acético [CH₃COOH] y del acetato [CH₃COO⁻] será K_a=[H₃O⁺] que es lo mismo que pK_a=pH:



$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \\ \text{Si } [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a \end{array} \right.$$

En el equilibrio químico tenemos un ácido débil con su base conjugada a concentraciones elevadas. El por qué varía muy poco el pH de una disolución reguladora, se debe a que al añadir un ácido fuerte reacciona con la base del equilibrio químico. Por lo que el equilibrio químico se desplaza, de tal forma, que afecta muy poco a la relación numérica entre las concentraciones del ácido y de su base conjugada. Y el pH se mantiene en valores muy próximos al valor inicial.

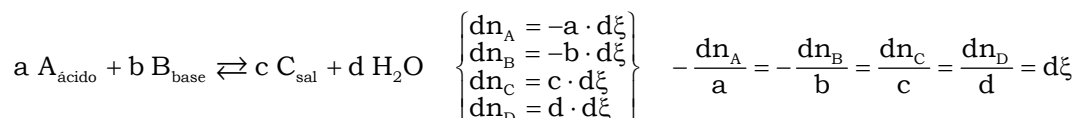
Si queremos preparar una disolución reguladora, a un pH determinado, se elige un ácido cuyo pK_a coincida prácticamente con el pH. Se disuelven cantidades de sustancia iguales de dicho ácido puro y de una sal alcalina del ácido.

Se define la **capacidad reguladora** de una disolución como $\beta = \frac{dc_b}{dpH} = -\frac{dc_a}{dpH}$, siendo c_a y c_b los números de moles de ácido o base fuerte por litro necesarios para producir un cambio de una unidad en el pH. La capacidad reguladora es un número positivo, mientras mayor es la capacidad reguladora más resistente es la disolución al cambio de pH.

Titulaciones ácido-base. Indicadores.-

Se llama titulación ácido-base, al proceso mediante el cual se determina la concentración de una base (o de un ácido) por la medida de la cantidad de sustancia de un ácido (de una base) que reacciona con la base (ácido) hasta que se alcanza el **punto estequiométrico** (o **punto de equivalencia**).

Consideremos la siguiente reacción ácido-base:



La cantidad de sustancia de ácido que reacciona con base se relaciona por la siguiente expresión

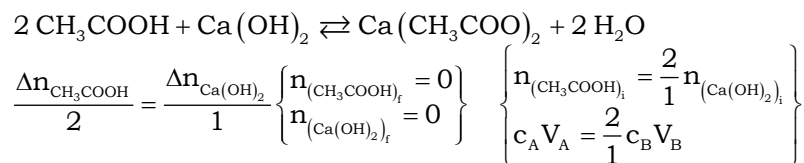
$$\frac{dn_A}{a} = \frac{dn_B}{b} \quad \left\{ \begin{array}{l} dn_A = \frac{a}{b} dn_B \\ \Delta n_A = \frac{a}{b} \Delta n_B \end{array} \right\} \quad (n_{A_f} - n_{A_i}) = \frac{a}{b} (n_{B_f} - n_{B_i})$$

En la titulación ácido-base es muy importante determinar el denominado **punto de equivalencia** o **punto estequiométrico** de la reacción. El punto de equivalencia se alcanza cuando ha reaccionado todo el ácido (o la base) a titular con la base (o el ácido) titulante. En el punto de equivalencia o punto estequiométrico **$n_{A(\text{final})} = 0$ y $n_{B(\text{final})} = 0$**

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{A_f} = 0 \\ n_{B_f} = 0 \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{l} n_{A_i} = \frac{a}{b} n_{B_i} \\ c_A V_A = \frac{a}{b} c_B V_B \end{array} \right.$$

Ejemplo: Tenemos 15 mL de una disolución de ácido acético, de concentración desconocida, y la titulamos con una disolución de hidróxido de calcio de concentración 0,010 M. En la titulación se consumen 30 mL de hidróxido de calcio hasta alcanzar el punto de equivalencia. Calcula la concentración de la disolución de ácido acético. [0,040 M]

El punto de equivalencia se alcanzará cuando añadamos una cantidad de sustancia de hidróxido de calcio que reaccione con todo el ácido acético presente:



Titulación de un ácido fuerte con base fuerte: En la titulación el ácido fuerte va reaccionando con la base fuerte para obtener una sal, de ácido fuerte y de base fuerte, más agua. Como la sal que se obtiene es una sal de ácido fuerte y base fuerte no se hidroliza.

En la titulación, al ir añadiendo la base sobre el ácido, hemos de considerar tres puntos importantes: antes de alcanzar el punto de equivalencia, en el punto de equivalencia y después del punto de equivalencia.

Reacción química en la titulación: $a A_{\text{ácido}} + b B_{\text{base}} \rightleftharpoons c C_{\text{sal}} + d H_2O$

1º) Antes de alcanzar el punto de equivalencia: *Reacciona toda la base añadida ($n_{B(\text{final})} = 0$) con parte del ácido a titular.* El cálculo de la concentración de los iones hidrógeno depende de la base añadida y será igual a

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{H}^+] = \frac{n_{A_f}}{V_f} \\ \Delta n_A = \frac{a}{b} \Delta n_B \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} (n_{A_f} - n_{A_i}) = \frac{a}{b} (n_{B_f} - n_{B_i}) \\ n_{A_f} = n_{A_i} - \frac{a}{b} n_{B_i} = c_A V_A - \frac{a}{b} c_B V_B \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} [\text{H}^+] = \frac{n_{A_f}}{V_f} = \frac{c_A V_A - \frac{a}{b} c_B V_B}{V_A + V_B} \end{array} \right.$$

2º) En el punto de equivalencia: Se obtiene una sal de ácido fuerte y base fuerte, que no se hidroliza, y el pH será 7. Es decir, que el punto de equivalencia coincide con el punto de neutralización.

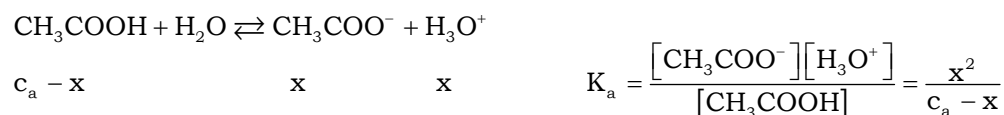
3º) Después del punto de equivalencia

$$[\text{HO}^-] = \frac{n_{B_f}}{V_f} = \frac{c_B V_B - \frac{b}{a} c_A V_A}{V_A + V_B}$$

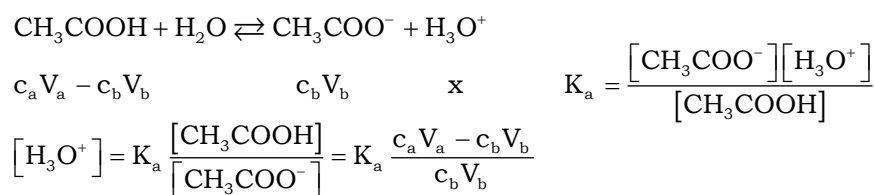
Titulación de un ácido débil con base fuerte: En esta titulación, el ácido débil va reaccionando con la base fuerte para obtener una sal, de ácido débil y base fuerte, más agua.

Cuando reaccione todo el ácido con la base en la disolución tendremos la sal de ácido débil y base fuerte que se hidroliza y el pH será básico. La sal está constituida por la base conjugada del ácido débil (que es débil) y el ácido conjugado de la base fuerte (que es muy débil).

Por tanto, para un ácido débil CH_3COOH se establecerá el equilibrio químico entre el ácido débil y su base conjugada.



1º) Antes del punto de equivalencia:



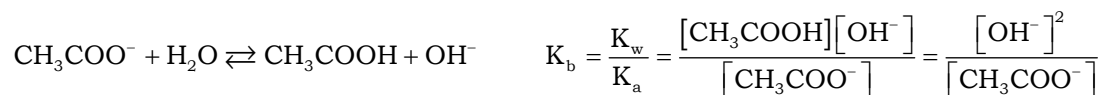
Si la concentración del ácido y de la base conjugada es igual entonces

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad \left\{ \begin{array}{l} [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \\ [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \\ \text{pH} = \text{p}K_a \end{array} \right.$$

2º) En el punto de equivalencia: Se obtiene una sal de ácido débil y base fuerte y el pH será mayor que 7. Es decir, que el punto de equivalencia no coincide con el punto de neutralización. Todo el ácido CH_3COOH se ha transformado en la base conjugada CH_3COO^- , siendo la cantidad de sustancia de la base conjugada igual al del ácido inicial y su concentración

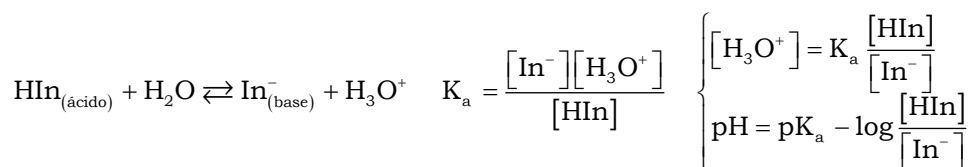
$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{c_A V_A}{V_A + V_B}$$

El equilibrio nuevo:



$$3^\circ) \text{ Después del punto de equivalencia } [\text{HO}^-] = \frac{n_{B_f}}{V_f} = \frac{c_B V_B - \frac{b}{a} c_A V_A}{V_A + V_B}$$

Indicadores: Son sustancias ácidas que en medio ácido tienen un color y en medio básico tienen otro:



Para que predomine un color la concentración de una de las formas, ácida o básica, ha de ser unas diez veces mayor. Por lo que el cambio de color de un indicador se detecta en un intervalo de unas dos unidades de pH. Por ejemplo, el indicador llamado fenolftaleína, en disolución ácida es incoloro y, en disolución básica es rosa. El cambio de color se produce en el intervalo de pH=8 a pH=9,6.

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \quad \left\{ \begin{array}{l} [\text{HIn}] = 10[\text{In}^-] \\ \text{pH} = \text{p}K_a - \log 10 = \text{p}K_a - 1 \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{l} [\text{HIn}] = \frac{1}{10}[\text{In}^-] \\ \text{pH} = \text{p}K_a + \log 10 = \text{p}K_a + 1 \end{array} \right\}$$

Los indicadores se utilizan para:

- Conocer si una disolución es ácida o básica.
- Determinar el punto de equivalencia en las titulaciones ácido-base. Para esto último hemos de utilizar un indicador que cambie de color en el punto estequiométrico o punto de equivalencia de la titulación que vayamos a realizar. Así, en la titulación de un ácido fuerte con una base fuerte el pH=7 en el punto estequiométrico luego un indicador adecuado es el tornasol que es rojo en valores pH<5 y azul en valores de pH>8, luego el cambio de color es aproximadamente a pH=7.

Ejecución de la titulación:

1. La disolución de concentración conocida se coloca en la bureta y se llama titulante.
2. Un volumen determinado de la disolución de concentración desconocida se coloca, con una probeta, en el matraz erlenmeyer.
3. En la titulación vamos añadiendo lentamente la disolución titulante hasta que reacciona totalmente la que vamos a analizar.
4. El punto en el cual el volumen exactamente correcto de titulante ha sido añadido para completar la reacción se le llama punto de equivalencia o punto estequiométrico de la titulación. Aunque el nombre punto estequiométrico es más apropiado.
5. En una titulación ácido-base el punto estequiométrico ocurre cuando suficiente agente titulante ha sido añadido para que haya reaccionado todo el agente a titular.
6. El punto estequiométrico se puede detectar mirando el cambio de color de una pequeña cantidad de un indicador ácido-base, que es una sustancia que cambia de color cuando se transforma de la especie ácida a la básica o viceversa.

PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES

OBJETIVOS:

- 1) Conocer el material de laboratorio necesario para preparar una disolución.
- 2) Ejecutar los pasos para preparar cualquier tipo de disolución.

Material:

- 1) Matraz aforado, pipeta, vaso de precipitado, balanza y varilla de agitar.
- 2) Ácido clorhídrico comercial y hidróxido de sodio.

Disoluciones:

1ª) Prepara 1 dm³ (1 Litro) de una disolución de ácido clorhídrico en agua de concentración 0,10 M (0,10 mol/L) a partir de la disolución del ácido clorhídrico comercial.

Pasos a seguir:

1º) Determinar la concentración del ácido clorhídrico comercial a partir de los siguientes datos, que se encuentran en la etiqueta del bote del ácido clorhídrico comercial: densidad **d = 1,18 g/mL**, riqueza **35% de HCl** en la disolución y peso molecular del HCl es 36,5.

$$c_{\text{HCl}} = \frac{n_{\text{HCl}}}{1 \text{ L}} \left\{ \begin{array}{l} n_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{\text{Pm}(\text{HCl})} = \frac{(d \cdot V \cdot 0,35)}{\text{Pm}(\text{HCl})} \\ n_{\text{HCl}} = \frac{(1,18 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \times 1000 \text{ mL} \times 0,35)}{36,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 11,3 \text{ mol} \end{array} \right\} c_{\text{HCl}} = \frac{11,3 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 11,3 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

2º) Calcular el volumen necesario del ácido comercial para preparar 1 L de disolución de HCl de concentración 0,1 M.

La cantidad de sustancia de HCl necesaria, n_{HCl} , para preparar la disolución nos permite determinar el volumen V_{HCl} que tenemos que tomar del ácido clorhídrico comercial para preparar la disolución pedida

$$n_{\text{HCl}} = c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = c'_{\text{HCl}} \cdot V'_{\text{HCl}}$$

$$V_{\text{HCl}} = \frac{c'_{\text{HCl}} \cdot V'_{\text{HCl}}}{c_{\text{HCl}}} = \frac{0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 1000 \text{ mL}}{11,3 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 8,85 \text{ mL}$$

3º) Coger con una pipeta de 10 mL la cantidad calculada V'_a en mL y la echamos en el matraz aforado de 1 L de capacidad (la pipeta debe vaciarse por efecto de la gravedad, es decir, sin forzar el vaciado).

4º) Enrasa con agua destilada. El enrase consiste en que la parte inferior del menisco (concavidad) coincida con la línea que marca el volumen, es decir, hasta la línea que nos marca 1 L. Debemos tener la precaución de que el ajuste final del enrase lo hagamos con una pipeta, llena de agua destilada, a fin de no pasarnos de la línea que marca 1 L de volumen.

2ª) Prepara 1 L de una disolución de hidróxido de sodio de concentración 0,050 M.

Pasos a seguir:

1º) Determina la cantidad de sustancia a pesar del hidróxido de sodio del bote comercial, sabiendo que el peso molecular es de 40 g/mol.

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{1 \text{ L}} = 0,050 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \left\{ \begin{array}{l} n_{\text{NaOH}} = c_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} = 0,050 \text{ mol} \\ m_{\text{NaOH}} = n_{\text{NaOH}} \times \text{Pm} = 0,050 \text{ mol} \times 40 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 2 \text{ g} \end{array} \right.$$

2º) Pesar esa cantidad hasta la cifra significativa permitida por la balanza.

3º) Echa en un vaso de precipitado la cantidad pesada.

4º) Añadir al vaso unos 30 mL de agua destilada y la disolvemos totalmente agitando con la varilla.

5º) Echa en el matraz aforado de 1 L de capacidad y enrasar hasta 1 L.

REPRESENTAR LA CURVA DE TITULACIÓN DEL CH₃COOH-NaOH

OBJETIVO: Realizar la curva de titulación de un ácido débil con una base fuerte.

Material: Bureta de 50 mL, matraz erlenmeyer de 100 mL, papel indicador de pH, fenolftaleína, disolución de ácido acético 0,10 M y disolución de hidróxido de sodio 0,10 M.

Pasos a seguir:

- 1) Echar en un matraz erlenmeyer 25 mL de la disolución de ácido acético 0,10 M.
- 2) Añadir, dos o tres gotas, de fenolftaleína.
- 3) Medir el pH, con el papel indicador de la escala correspondiente.
- 4) Enrasar la bureta, de 50 mL, con la disolución de NaOH 0,10 M y medir el pH de dicha disolución.
- 5) Dejar caer, de la bureta, una determinada cantidad de la disolución de NaOH, en el interior del matraz erlenmeyer con la disolución de ácido acético y, al mismo tiempo, agitar el matraz erlenmeyer, para que la reacción del ácido con la base sea homogénea.
- 6) Medir el pH de la disolución que hay en el interior del matraz erlenmeyer y completar la tabla posterior.
- 7) Realizar la gráfica poniendo en el eje de ordenadas los valores de el pH medidos y en el eje de abscisas los mL de NaOH añadidos.

mL de NaOH añadidos	0,0	5,0	10,0	15,0	20,0	22,0	24,0	24,5	24,9	25,0	25,1	26,0
pH(disolución)												

TITULACIÓN DE UN VINAGRE COMERCIAL CON NaOH 0,1 M

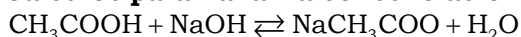
OBJETIVO: Determinar la concentración en ácido acético de un vinagre corriente.

Material: Bureta de 50 mL, matraz erlenmeyer de 100 mL, fenolftaleína, vinagre y disolución de hidróxido de sodio 0,10 M.

Pasos a seguir:

- 1) Coger una muestra de 2 mL del vinagre y añadirla a un matraz erlenmeyer, diluyéndola con agua destilada hasta 20 mL de volumen.
- 2) Añadir 2 ó 3 gotas del indicador fenolftaleína.
- 3) Enrasar una bureta, de 50 mL de capacidad, con la disolución de hidróxido de sodio de concentración 0,1 M.
- 4) Realizar la titulación hasta encontrar el punto de equivalencia, que es cuando cambia de color el indicador.
- 5) Realizar la titulación al menos tres veces.

Concent. \ Titulaciones	1 ^a	2 ^a	3 ^a
Conc. (g/100mL)			

Cálculos para hallar la concentración del vinagre:

$$\text{P.E.: } n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = n_{\text{NaOH}} \begin{cases} c_{\text{CH}_3\text{COOH}} V_{\text{vinagre}} = c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} \\ c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{vinagre}}} \end{cases}$$

$$c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \times \frac{60 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{10 \times 100 \text{ mL}} = c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \times \frac{60}{10} \left(\frac{\text{g}}{100 \text{ mL}} \right)$$

Problemas propuestos de "Reacciones de transferencia de protones"

- 1)** Tenemos una disolución de fluoruro de hidrógeno, de concentración 0,0010 M. Calcula el grado de disociación del HF en el equilibrio y el pH de la disolución. Dato: $pK_a(\text{HF})=3,25$. [pH=3,28; 52%]
- 2)** Calcula el pH de la disolución acuosa del compuesto metilamina, CH_3NH_2 , si la concentración es 0,010 M. Datos: $K_b(\text{CH}_3\text{NH}_2) = 10^{-3,34}$; $K_w = 10^{-14}$. [11,3]
- 3)** Una disolución de ácido nitroso en agua tiene el pH = 3,0. Calcula la concentración de HNO_2 en la disolución. Dato: $K_a(\text{HNO}_2)=4,5 \times 10^{-4}$. [0,0032 mol/L]
- 4)** Se disuelven 0,170 g de amoníaco en 100 mL de agua, siendo el pH medido de 11,12 a 25°C. Calcula la constante de basicidad del amoníaco. Datos: (N) = 14; (H) = 1. [$1,76 \cdot 10^{-5}$]
- 5)** Calcula el grado de disociación y el pH de una disolución de ácido metanoico de concentración 0,030 mol/L a 298,15 K. Dato: $pK_a(\text{HCOOH}) = 3,75$. [0,074; pH = 2,65]
- 6)** Calcula el pH de una disolución de cianuro de hidrógeno en agua de concentración 0,0010 M. Datos: el HCN es un ácido muy débil y hay que considerar el equilibrio de autodisociación del agua; $pK_w = 14,0$; $pK_a(\text{HCN}) = 9,31$. [pH = 6,15]
- 7)** Determina el pH de una disolución de fenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, si la concentración es de 0,0010 M. Datos: el fenol es un ácido muy débil, $K_a = 10^{-10}$, y hay que considerar el equilibrio de autodisociación del agua, $K_w = 10^{-14}$. [6,5]
- 8)** Calcula el pH de una disolución de cloruro de hidrógeno, que es un ácido muy fuerte, de concentración $1,00 \times 10^{-7}$ M. Dato: es un ácido muy fuerte pero a una concentración muy pequeña, luego hay que considerar el equilibrio del agua; $pK_w = 14$. [pH = 6,79]
- 9)** Un ácido débil está disociado un 3,0% en una disolución de concentración 0,0010 M. ¿Cuál es el grado de disociación en una disolución de concentración 0,0100 M y a la misma temperatura?. [0,96% ó 0,0096]
- 10)** ¿Hasta qué volumen habrá que diluir 200 mL de un ácido débil, $K_a = 1,0 \cdot 10^{-5}$, de concentración 0,050 M para que su grado de disociación se triplique?. Dato: $K_a=1,0 \times 10^{-5}$. [1851,8 mL]
- 11)** Calcula: a) el pH de 30 mL de HCl de concentración 0,02 M; b) el pH de 70 mL de NaOH de concentración 0,01 M; c) el pH resultante de la mezcla de las disoluciones anteriores. [a) 1,7; b) 12 y c) 11]
- 12)** Calcula: a) el pH de 50 mL de HCl de concentración 0,01 M; b) el pH de 50 mL de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ de concentración 0,01 M; c) el pH resultante de la mezcla de las disoluciones anteriores. [a) 2; b) 12,3 y c) 11,4]
- 13)** Calcula: a) el pH de 100 mL de CH_3COOH de concentración 0,01 M; b) el pH de 10 mL de NaOH de concentración 0,02 M; c) el pH resultante de la mezcla de las disoluciones anteriores. Dato: $pK_a=4,75$. [a) 3,38; b) 12,3 y c) 4,15]
- 14)** Diluimos 0,0100 mol de la sal cianuro de sodio hasta obtener 1,0 L de disolución a 25°C. Calcula el pH de la disolución. Datos: $pK_a(\text{HCN})=9,31$; $pK_w=14,0$. [11,15]
- 15)** Una disolución de la sal cloruro de amonio tiene un pH de 6,21 a 25°C. Calcula la concentración de la sal. Datos: $pK_a[(\text{NH}_4)^+]=9,25$; $pK_w=14,0$. [$6,77 \cdot 10^{-4}$ mol/L]
- 16)** Tenemos una disolución de concentración 0,020 M a 25° C de la sal acetato de sodio. Calcula: a) el pH; b) el grado de hidrólisis del anión acetato. Datos: $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH})=4,75$; $pK_w=14,0$. [a) pH = 8,53; b) $1,7 \cdot 10^{-4}$]
- 17)** Tenemos una disolución reguladora, a 25°C, que está formada por ácido acético y acetato de sodio de concentraciones iguales a 0,500 M en el ácido y en la sal. Calcula: a) el pH de la disolución reguladora; b) el pH resultante de la disolución reguladora si a 1 L de la misma le añadimos 0,020 mol de NaOH sólido; c) el pH resultante de la disolución reguladora si a 0,500 L de la misma le añadimos 0,010 mol de HCl. Datos: $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH})=4,75$; $pK_w=14,0$. [a) 4,75; b) 4,78; c) 4,71]
- 18)** ¿Cuántos gramos de cloruro de amonio son requeridos para preparar 250 mL de una disolución que tenga un pH de 5,5 a 25° C?. Datos: $pK_a[(\text{NH}_4)^+]=9,25$; $pK_w=14,0$. [0,238 g]
- 19)** ¿Cuántos gramos de acetato de sodio trihidratado ($\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) se han de añadir a 200 mL de una disolución de ácido acético, de concentración 0,100 M y a 25° C, para aumentar el pH en una unidad?. Datos: $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH})=4,75$; $pK_w=14,0$. [0,258 g]

20) Disponemos de dos matraces conteniendo cada uno 50 mL de una disolución de ácido acético de concentración 0,100 M. Calcula: a) el pH inicial de cada uno; b) el pH del primero si lo diluimos con agua hasta 1 L; c) el pH del segundo si le añadimos 20,0 mL de una disolución de NaOH de concentración 0,050 M. Datos: $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH})=4,75$; $pK_w=14,0$. [a] $\text{pH}=2,88$; b) 3,54; c) 4,27]

21) Calcula el pH de la disolución resultante al mezclar 50,0 mL de una disolución de HCl de concentración 0,0500 M con 50,0 mL de: a) agua; b) disolución 0,0400 M de NaOH; c) disolución 0,0250 M de hidróxido de bario; d) disolución 0,0500 M de amoníaco. Dato: $pK_a(\text{NH}_4^+) = 9,25$. [a] 1,60; b) 2,3; c) 7,0; d) 5,43]

22) Calcula el pH de la disolución obtenida al mezclar volúmenes iguales de tres disoluciones de ácido nítrico, que es un ácido muy fuerte, que tienen de pH 1,2; 2,0 y 4,0. [pH=1,6]

23) Calcula el cambio en el pH de 200 mL de una disolución reguladora, formada de amoníaco 0,170 M y de cloruro de amonio 0,187 M, cuando se le añaden: a) 20,0 mL de una disolución de HCl de concentración 0,100 M; b) 20,0 mL de una disolución de NaOH de concentración 0,100 M. Dato: $pK_b(\text{NH}_3)=4,75$. [a] de 9,21 a 9,16; b) de 9,21 a 9,26]

24) Determina la curva de titulación de 50,0 mL de una disolución de HCl de concentración 0,100 M con una disolución de NaOH estándar 0,100 M, al añadirle los volúmenes, en mL, de NaOH siguientes: 1; 5; 10; 20; 30; 40; 45; 49; 49,9; 50; 50,1; 51. Resultados del problema:

mL de NaOH	0	1	5	10	20	30	40	45	49	49,9	50	50,1	51
pH	1	1	1,1	1,2	1,4	1,6	2	2,3	3	4	7	10	11

25) Determina la curva de titulación de 50,0 mL de una disolución de ácido acético de concentración 0,100 M con una disolución de NaOH estándar 0,100 M, al añadirle los volúmenes, en mL, de NaOH siguientes: 1; 5; 10; 20; 30; 40; 45; 49; 49,9; 50; 50,1; 51. Datos: $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH})=4,75$; $pK_w=14,0$. Resultados del problema:

mL de NaOH	0	1	5	10	20	30	40	45	49	49,9	50	50,1	51
pH(CH_3COOH)	2,9	3,2	3,8	4,1	4,6	4,9	5,3	5,7	6,4	7,4	8,7	10	11

26) En los dos problemas anteriores, sobre las curvas de titulación, determina los puntos de equivalencia y los puntos de neutralización. Posteriormente, analiza cuál de los siguientes indicadores es el más conveniente para las titulaciones: a) fenolftaleína (8,0-9,8); b) timolftaleína (9,3-10,5); c) rojo fenol (6,8-8,2); d) azul de bromotimol (6,0-7,6).

27) A 25°C, una disolución acuosa de un ácido débil HA, tiene una constante de disociación de $2,8 \cdot 10^{-7}$. Calcule las concentraciones en el equilibrio de las distintas especies químicas presentes en una disolución acuosa 0,1 M de HA. Describa el material necesario y el procedimiento a seguir para preparar 100 mL de la disolución anterior, si se dispone de un litro de disolución de HA 1 M.

28) Calcule los gramos de ácido acético que se deben disolver en agua para obtener 500 mL de una disolución que tenga un pH de 3,0. Describa el material y el procedimiento a seguir para preparar la disolución anterior. Datos: $K_a=1,75 \cdot 10^{-5}$; (H)=1; C=12; (O)=16. [1,743 g]

ÍNDICE DE "REACCIONES DE PRECIPITACIÓN"

- **Reacciones de precipitación.** Disolución y precipitación
- Saturación y solubilidad
- Equilibrio de solubilidad: producto de solubilidad K_{PS}
- Relación entre K_{PS} y la solubilidad
- Solubilidad y producto de solubilidad. Predecir si se produce un precipitado
- Factores que afectan a la solubilidad
- Solubilidad de precipitados
- **Problemas de "reacciones de precipitación"**

Reacciones de precipitación:

El título del tema "**reacciones de precipitación**" hace referencia al fenómeno de precipitación que consiste en la aparición de una fase sólida en el seno de una disolución líquida.

Disolución y precipitación.-

En primer lugar, vamos a analizar los hechos que ocurren, a un nivel molecular, cuando una sustancia se disuelve en un disolvente o solvente.

Cuando una sustancia sólida se añade a un disolvente líquido ocurren una serie de fenómenos en la interfaz (interfase), o superficie de contacto entre el sólido y el líquido. Por ejemplo si disolvemos azúcar en agua o una sal se observa que:

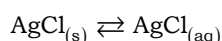
- 1) Si el sólido es un cristal de azúcar de caña, entonces se produce una competición entre la formación de enlaces de hidrógeno por las propias moléculas de azúcar de caña y la formación de enlaces de hidrógeno por las moléculas de azúcar y las moléculas de agua.
- 2) Si una molécula de azúcar de caña forma enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua, se aleja de las moléculas de azúcar de caña vecinas y, rodeada de moléculas de agua, se mueve al azar por el interior de la disolución.
- 3) Si el sólido es iónico, entonces los átomos de oxígeno de las moléculas de agua, que tienen una carga parcial negativa, rodean a los cationes y los separan de la red cristalina.
- 4) Por otro lado, las moléculas de agua también interactúan con los aniones en la interfase. Las moléculas de agua, pueden interactuar con los aniones por enlaces de hidrógeno o por la atracción entre la carga negativa del anión y la carga parcial positiva de los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua.
- 5) Cuando la interacción prosigue, las moléculas de azúcar de caña o los iones del compuesto iónico se alejan de la superficie del sólido y en el momento oportuno comprobamos que se ha disuelto.

Saturación y solubilidad: Si añadimos 20 g de azúcar de caña a 100 mL de agua, a la temperatura ambiente, comprobamos que los 20 g se disuelven. Sin embargo, cuando añadimos 300 g se disuelve algo más pero no totalmente.

Si pudiéramos seguir una molécula de azúcar en una disolución saturada, veríamos que en un instante estaría en una capa superficial del cristal de azúcar. Posteriormente, se encontraría en la disolución y al cabo de un tiempo se encontraría en el interior de varias capas de moléculas que están depositadas sobre ella.

Definición de **disolución saturada**: "*Una disolución saturada es aquella en la que el soluto disuelto y el soluto sin disolver están en equilibrio dinámico*".

Una disolución saturada es otro ejemplo de un equilibrio dinámico, es decir, en el que el proceso directo y el inverso transcurren a la misma velocidad. En este caso, **el soluto se disuelve a la misma velocidad que retorna al sólido**. Una disolución saturada es una disolución en la que la disolución de un soluto y su precipitación están en equilibrio dinámico:



Definición de **solubilidad**: "*La solubilidad de una sustancia es su concentración en la disolución saturada*".

La **solubilidad** depende del disolvente, de la temperatura y -para gases- de la presión. Algunas sustancias, son solubles en agua, otras son poco solubles y otras son insolubles.

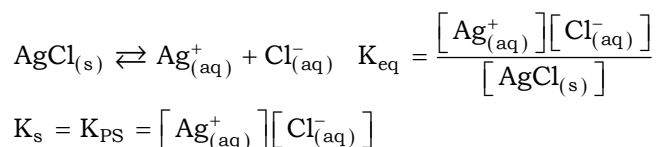
Tipos de compuestos solubles	Tipos de compuestos insolubles
compuestos de elementos del grupo 1	carbonatos, fosfatos, oxalatos y cromatos, excepto los elementos del grupo 1 y amonio
compuestos de amonio	sulfuros, excepto los elementos de grupos 1, 2 y amonio
cloruros, bromuros y yoduros, excepto los de iones plata, plomo(II) y mercurio(I)	hidróxidos y óxidos, excepto los elementos de grupos 1 y 2
nitratos, cloratos, percloratos, acetatos	
sulfatos, excepto los de iones estroncio(II), bario, plomo(II)	

Equilibrio de solubilidad: producto de solubilidad.-

Supongamos que tenemos una disolución saturada de una sal en agua. La sal en la fase sólida está en **equilibrio dinámico** con sus iones en la fase líquida, que constituye la disolución. **Las disoluciones saturadas se alteran con los cambios en sus condiciones ya que están en equilibrio dinámico.** Por ejemplo, uno de los cambios más significativos es la modificación del pH de la disolución por la adición de un ácido o de una base. Otro cambio, es la modificación de la concentración de alguno de los iones, que se denomina "el efecto de un ion común".

Para estudiar el equilibrio de solubilidad de una sal, lo vamos a hacer con sales muy poco solubles, ya que las disoluciones de estas sales son muy diluidas, por tanto no tendremos en cuenta las interacciones entre los iones de la disolución, aunque ésta se encuentre saturada.

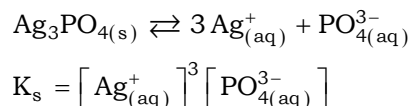
Si tenemos un pequeño volumen de una disolución de iones plata $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ (procedentes de una disolución de la sal AgNO_3), y lo añadimos a una disolución que contiene iones cloruro $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ (que procedan de una disolución de la sal NaCl), se observa que al mezclarlas aparece una fase sólida y se produce inmediatamente un precipitado. El precipitado formado, que es de la sal cloruro de plata, establece rápidamente un equilibrio dinámico heterogéneo con sus iones en la disolución. El AgCl es un ejemplo de sal muy poco soluble en agua. El equilibrio lo podemos escribir especificando la reacción de equilibrio, la constante de equilibrio y la constante de solubilidad:



Como la concentración molar relativa de un sólido puro es 1, es la condición para el equilibrio puede expresarse en términos de constante de solubilidad $K_{\text{s}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$. La constante K_{s} frecuentemente se llama constante de producto de solubilidad K_{PS} .

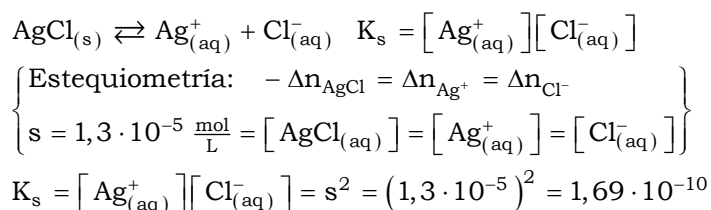
Las concentraciones molares que aparecen en la expresión de la constante de solubilidad son las de los iones en el equilibrio en la disolución saturada. Estas concentraciones son las relativas a la concentración molar estándar ($c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

La expresión para la constante de solubilidad es la de la sal fosfato de plata

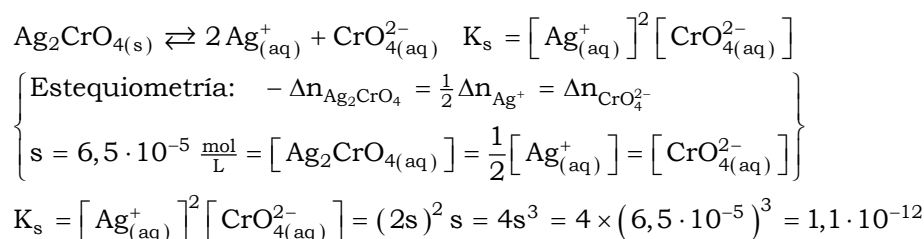


Relación entre K_{s} y la solubilidad:

Las constantes de solubilidad se pueden obtener directamente a partir de la solubilidad molar, s , de un compuesto. La solubilidad molar de un compuesto es la concentración molar del compuesto en la disolución saturada. Por ejemplo, la solubilidad molar del compuesto cloruro de plata en agua a la temperatura de 25°C es de $s = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$. Luego la constante de solubilidad se obtiene a partir del equilibrio



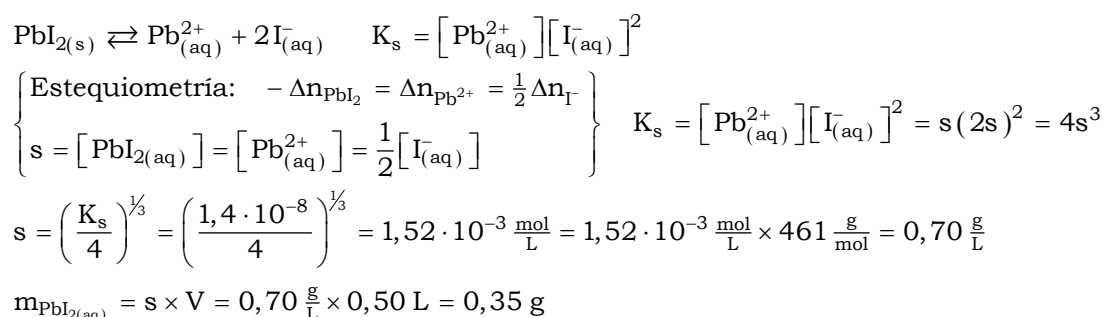
Para la sal cromato de plata, Ag_2CrO_4 , la solubilidad es $s = 6,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L. Siendo el equilibrio de solubilidad



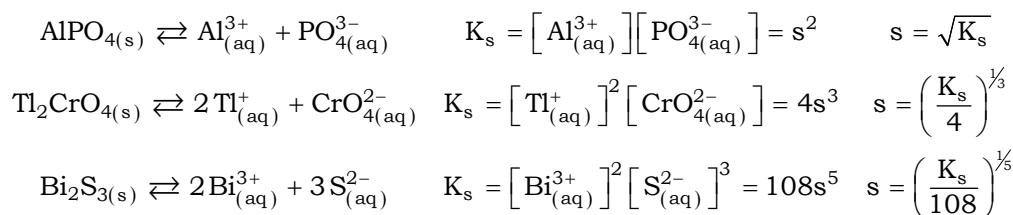
Solubilidad y producto de solubilidad:

Una de las aplicaciones de las constantes de solubilidad es el cálculo de la solubilidad molar de la sal. Este cálculo, no es el inverso de la determinación de K_s porque experimentalmente podemos determinar la constante de solubilidad desde otras medidas distintas de la solubilidad.

Por ejemplo, la constante de solubilidad del PbI_2 a 25°C tiene un valor de $1,4 \times 10^{-8}$, calcula la solubilidad del ion plomo(II) y la masa de la sal que puede disolverse en 0,5 L de agua a 25°C .



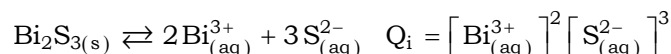
Ejemplos de la relación entre la solubilidad (s) y la constante de solubilidad (K_s):



Para comparar, la solubilidad de dos precipitados, no es válido contrastar los valores de los respectivos productos de solubilidad o constantes de solubilidad, que dependen de la fórmula estequiométrica del precipitado, sino que es preciso conocer los valores de la solubilidad (s), obtenidos a partir de K_s .

Predicción de si se produce un precipitado:

La expresión de la constante de solubilidad nos sirve para predecir si se producirá un precipitado al mezclar dos disoluciones de iones determinados. O bien, si un precipitado se disolverá al ponerlo en contacto con una disolución determinada. Por ejemplo, la sal sulfuro de bismuto(III) tiene el siguiente equilibrio en la disolución saturada



La expresión $Q_i = [\text{Bi}^{3+}]^2 [\text{S}^{2-}]^3$ es el producto de las concentraciones de los iones elevados a sus coeficientes estequiométricos y se llama **coeficiente de solubilidad**.

Por tanto, teniendo en cuenta la dilución producida en la mezcla de dos disoluciones para saber si se produce o no precipitado, podemos tener tres casos:

- 1) Si $Q_i < K_s$ la disolución resultante no ha llegado a la saturación y no habrá precipitado.
- 2) Si $Q_i = K_s$ la disolución resultante está saturada y no hay precipitado.
- 3) Si $Q_i > K_s$ la disolución resultante está sobresaturada y ocurre la precipitación.

Factores que afectan a la solubilidad.-

La solubilidad de una sal, en una disolución, es un fenómeno de equilibrio dinámico entre la sal en la fase sólida y los iones en la disolución. Por tanto, la solubilidad de una sal se verá afectada por los factores que afecten al propio equilibrio de solubilidad. Los factores que afectan a la solubilidad son:

- la **temperatura**
- la **concentración de algún ion común** a los iones de la sal
- el **pH** de la disolución.

A continuación pasamos a analizar los factores:

Efecto de la temperatura:

En el análisis del efecto de la temperatura sobre la solubilidad debemos distinguir entre la **velocidad** a la cual una sustancia se disuelve y la **concentración** que finalmente alcanza. Así, hay muchas sustancias que se disuelven más rápidamente a temperaturas altas y, sus disoluciones saturadas, pueden tener una concentración menor a temperatura superior.

Por ejemplo, todos los *gases son menos solubles cuando se aumenta la temperatura*. Por el contrario, *muchos sólidos iónicos y moleculares son más solubles en agua a temperatura alta que a baja*.

La solubilidad del NaCl en agua se incrementa en un 10% (de 35,7g a 39,8g en 100 g de agua) si la temperatura varía de 0°C a 100°C. Sin embargo, en el mismo rango de temperatura la solubilidad del AgNO₃ se incrementa en un 700% (de 122g a 951g en 100 g de agua). Unos pocos sólidos son menos solubles a altas temperaturas que a bajas. La solubilidad del sulfato de litio, por ejemplo, decrece en un 10% desde 0°C a 100°C (de 25,3g a 23,1g en 100 g de agua). Algunos compuestos tienen un comportamiento mixto, la solubilidad del sulfato de sodio se incrementa hasta 32°C y decrece posteriormente.

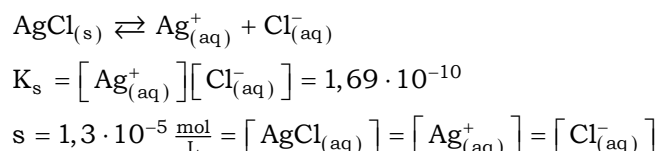
Aplicando el principio de Le Chatelier, cuando una disolución saturada se enfría o se calienta, el equilibrio dinámico tiende a minimizar el cambio en la temperatura. Si al disolver una sustancia, el proceso es endotérmico, un aumento de temperatura favorece la disolución. Por el contrario, si el proceso de disolución es exotérmico, se aumenta la solubilidad si bajamos la temperatura.

Como el proceso de disolución, normalmente, transcurre a presión constante, el calor que se pone de manifiesto es igual al cambio de entalpía, llamado entalpía de disolución $\Delta H_{\text{disolución}}$. La entalpía de disolución, se puede medir en un calorímetro, midiendo el aumento o bajada de la temperatura.

El proceso de disolución de gases es exotérmico, por lo que son menos solubles al aumentar la temperatura o en el disolvente a alta temperatura. Algunos sólidos se disuelven exotérmicamente, como **MgCl₂**, MgBr₂, MgI₂ por lo que se favorece la disolución a temperaturas bajas. Sin embargo otros se disuelven endotérmicamente KNO₃, KCl, AgCl, NaCl, CaF₂, **AgI** por lo que se favorece la disolución a temperaturas altas.

Efecto del ion común:

Cuando una sal soluble, tiene un ion en común, con otra sal muy poco soluble y que también está presente en la disolución, se comprueba que la solubilidad de la sal muy poco soluble se reduce. Para analizar este fenómeno, consideremos el equilibrio dinámico de la sal cloruro de plata en agua a 25°C:



Si añadimos cloruro de sodio a una disolución saturada de cloruro de plata incrementa la concentración de iones cloruro Cl⁻. El sistema en equilibrio, responde de acuerdo al principio de Le Chatelier y, el añadir iones cloruro se altera el equilibrio químico hacia la formación del cloruro de plata sólido AgCl_(s), y se reduce la concentración de iones plata Ag⁺. Por tanto, la solubilidad de la sal cloruro de plata en una disolución a la que se añade iones cloruro o que ya los tenga es menor que en agua pura.

Se puede hacer una **predicción cuantitativa** del efecto ion común considerando que la constante de solubilidad permanece invariable cuando se añaden los iones adicionales. Supon-

gamos que intentamos disolver cloruro de plata en una disolución de cloruro de sodio en agua de concentración 0,10 mol/L. En ésta disolución la concentración de iones cloruro es igual a la de la sal cloruro de sodio o sea 0,10 mol/L. El cloruro de plata se disolverá hasta que la concentración de iones plata sea la siguiente:

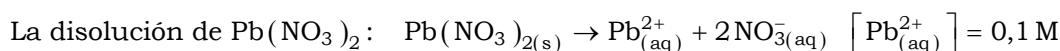
$$\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)} \quad K_s = [\text{Ag}^+_{(aq)}][\text{Cl}^-_{(aq)}] = 1,69 \cdot 10^{-10}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} s' = [\text{AgCl}_{(aq)}] = [\text{Ag}^+_{(aq)}] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-_{(aq)}]} \\ s' = \frac{1,69 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{0,1} = 1,69 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} s' = 1,69 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ s = 1,3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{array} \right.$$

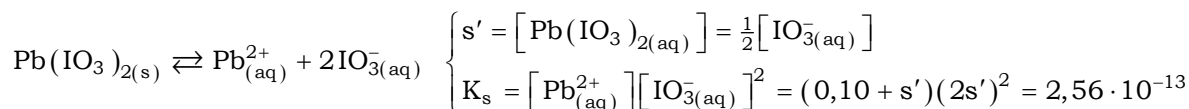
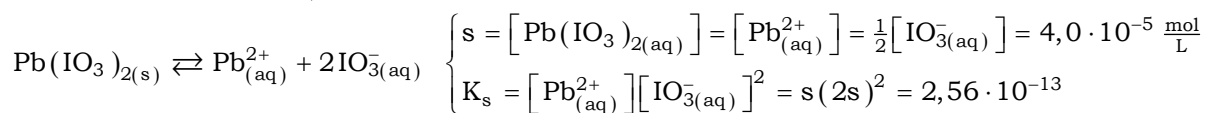
Por lo que la solubilidad de la sal cloruro de plata en una disolución de iones cloruro 0,1 M será menor que en agua pura.

Ejemplo de problema de aplicación del efecto de ion común:

La solubilidad de la sal yodato de plomo(II), en una disolución saturada en agua pura, es $4,0 \times 10^{-5}$ mol/L. Determina la nueva solubilidad, de la sal yodato de plomo(II), en una disolución de nitrato de plomo(II) de concentración 0,10 M.



Equilibrio del $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$:

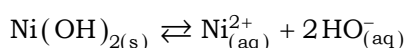


$$K_s = 2,56 \cdot 10^{-13} = (0,10 + s')(2s')^2 \approx (0,10)(2s')^2$$

$$s' = \sqrt{\frac{2,56 \cdot 10^{-13}}{0,4}} = 8,0 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Efecto del pH:

La solubilidad de ciertos compuestos muy poco solubles se altera variando el pH de la disolución. Por ejemplo, consideremos el compuesto hidróxido de níquel(II) en agua:



$$K_s = [\text{Ni}^{2+}_{(aq)}][\text{HO}^-_{(aq)}]^2$$

El equilibrio de solubilidad del $\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$, contiene iones hidróxido en la disolución, por lo que la adición de iones hidróxido a la disolución, disminuirá la solubilidad del hidróxido de níquel(II). Es decir, el aumento del pH disminuye la solubilidad del hidróxido.

Por otra parte, la adición de iones oxonio (H_3O^+) hará disminuir la concentración de iones hidróxido. Y, aplicando el principio de Le Chatelier, habrá un desplazamiento en el equilibrio hacia los productos, por lo que aumentará la solubilidad del hidróxido. Es decir, la bajada del pH aumenta la solubilidad del hidróxido.

Ejemplo de problema de aplicación del efecto del pH:

Consideremos una disolución saturada de fluoruro de calcio ($\text{p}K_s=9,77$) en agua a $\text{pH}=6$. Al ser el ion fluoruro la base conjugada del ácido fluorhídrico ($\text{p}K_a=3,25$) tiene capacidad de aceptar protones, y en la disolución acuosa se encuentra en forma ácida (HF) y básica (F^-). Por lo que la sal fluoruro de calcio aumenta la solubilidad en medio ácido o cuando disminuye el pH de la disolución. Analizando los equilibrios, de solubilidad y de acidez, se obtiene cuantitativamente que el aumento de la concentración del ion oxonio aumenta la solubilidad de la sal:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{CaF}_{2(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}_{(aq)}^{2+} + 2\text{F}_{(aq)}^{-} \quad K_s = [\text{Ca}_{(aq)}^{2+}][\text{F}_{(aq)}^{-}]^2 \\ \text{F}_{(aq)}^{-} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{HF} + \text{HO}^{-} \quad K_{F^-} = \frac{K_w}{K_{\text{HF}}} = \frac{[\text{HF}][\text{HO}^{-}]}{[\text{F}^{-}]} \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} s = [\text{CaF}_{2(aq)}] = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{1}{2}([\text{F}^{-}] + [\text{HF}]) \\ s = \frac{1}{2} \left([\text{F}^{-}] + \frac{K_w}{K_a} \frac{[\text{F}^{-}]}{[\text{HO}^{-}]} \right) = \frac{1}{2}[\text{F}^{-}] \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right) \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} [\text{Ca}^{2+}] = s \\ [\text{F}^{-}] = \frac{2s}{1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}} \end{array} \right.$$

$$\left\{ K_s = [\text{Ca}_{(aq)}^{2+}][\text{F}_{(aq)}^{-}]^2 = \frac{4s^3}{\left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)^2} \right\} \quad s = \left[\frac{1}{4} K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)^2 \right]^{1/3}$$

Solubilidad de precipitados.-

Después de que un precipitado de una sal muy poco soluble esté formado, puede ser necesario disolverlo para que los aniones se identifiquen en otra reacción.

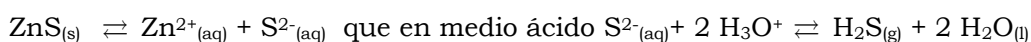
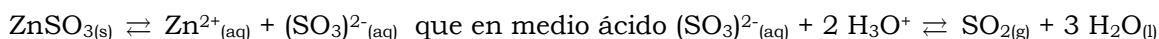
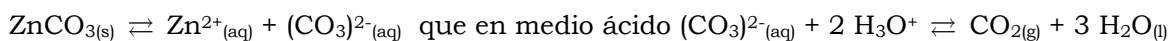
Por ejemplo, si una sal de plata precipita, puede ser necesario disolverla después para realizar un electroplateado como plata metálica.

Se puede conseguir la solubilidad de los precipitados por lo siguiente: a) alterando el pH; b) añadiendo un agente oxidante; c) añadiendo un agente para la formación de complejos; d) alterando la temperatura; e) el efecto del disolvente; f) la presencia de un electrolito inerte.

El efecto del pH:

La solubilidad de ciertas sales muy poco solubles se puede controlar variando el pH de la disolución.

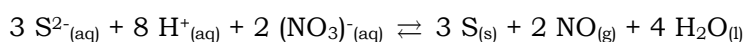
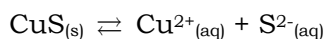
Por ejemplo, cuando el anión del precipitado es una base débil, un aumento de la concentración de iones oxonio, en la disolución, provoca un aumento de la solubilidad. Así, los precipitados de carbonatos, sulfuros y sulfitos se pueden disolver al añadir un ácido ya que los aniones reaccionan para formar un gas.



El efecto de un agente oxidante:

Cuando el efecto de un ácido no modifica el equilibrio de solubilidad de la sal muy poco soluble, podemos quitar un ion de la disolución cambiando su estado de oxidación y transformándolo en un ion diferente.

Por ejemplo, los sulfuros son sales muy insolubles y se disuelven por la adición de un agente oxidante que oxide al ion sulfuro a azufre. El sulfuro de cobre, al contrario de lo que le ocurre al sulfuro de cinc, no se disuelve cuando se le añade ácido clorhídrico, sin embargo, cuando se le añade ácido nítrico se disuelve porque el ion nitrato oxida al ion sulfuro:



El efecto de la formación de complejos:

La formación de iones complejos también puede arrancar un ion de su participación en el equilibrio de solubilidad y favorece la solubilidad de un precipitado.

Por ejemplo, cuando el amoníaco acuoso se añade a una solución saturada de cloruro de plata se forma el ion complejo diamimplata(I):

Equilibrio de solubilidad de la sal $\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Cl}^-_{(aq)} + \text{Ag}^+_{(aq)}$. Al añadir el amoníaco acuoso se produce el siguiente equilibrio $\text{Ag}^+_{(aq)} + 2 \text{NH}_3_{(aq)} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+_{(aq)}$

El efecto de la temperatura:

La temperatura afecta a la constante de solubilidad (K_s) y por tanto a la solubilidad. Si el proceso de disolución es endotérmico un aumento de temperatura de la disolución aumenta la solubilidad.

El efecto del disolvente:

La adición de un disolvente, que altere la constante dieléctrica del medio, varía el valor de la constante de solubilidad y, en consecuencia, la solubilidad. En general, cuanto mayor es la constante dieléctrica relativa del medio mayor es la constante de solubilidad.

El efecto del electrolito inerte:

La presencia en la disolución de iones, distintos de los del equilibrio del precipitado, actúan sobre la actividad de los iones del precipitado y, por tanto, aumentan la constante de solubilidad lo que hace que aumente la solubilidad. Este fenómeno se llama efecto salino.

Problemas propuestos de reacciones de precipitación

1) La solubilidad del cromato de plata en agua a 25° C es de $2,22 \cdot 10^{-2}$ g·L⁻¹. Calcula la constante de solubilidad, K_s , de la sal despreciando la hidrólisis del ion cromato. Dato: Pm (Ag_2CrO_4) = 332. [$1,2 \cdot 10^{-12}$]

2) Una muestra de sulfato de estroncio sólido es agitada en una disolución de sulfato de potasio de concentración 0,0010 M hasta que se alcanza el equilibrio. Posteriormente, se determina que se han disuelto 0,042 g/L de sulfato de estroncio. Calcula a esa temperatura el producto de solubilidad del compuesto sulfato de estroncio sin considerar la hidrólisis del sulfato. Dato: Pm (SrSO_4) = 183,70. [$2,8 \cdot 10^{-7}$]

3) Expresa los productos de solubilidad, despreciando la hidrólisis, de las siguientes sales poco solubles, en función de sus solubilidades molares: Ag_2S , PbCl_2 , PbSO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

4) ¿Cuántos gramos de PbCl_2 se disolverán en 500 mL de agua a 25°C?. Datos: $K_s = 1,6 \cdot 10^{-5}$; Pm (PbCl_2) = 278,10. [$2,2$ g/500 mL]

5) Completa la siguiente tabla: (desprecia la hidrólisis). Los datos de los pesos moleculares de los compuestos: (AgBr) = 188; ($\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$) = 304; ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) = 310; (PbBr_2) = 367

SUSTANCIA	solubilidad (g/100 mL)	K_s
AgBr	¿? [$1,35 \cdot 10^{-5}$]	$5,0 \cdot 10^{-13}$
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	¿? [0,0041]	$1,0 \cdot 10^{-11}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,22 \cdot 10^{-4}$	¿? [$1,02 \cdot 10^{-25}$]
PbBr_2	$3,84 \cdot 10^{-1}$	¿? [$4,58 \cdot 10^{-6}$]

6) Calcula la solubilidad del acetato de plata, a 25°C, en el seno de las siguientes disoluciones amortiguadoras de: a) pH=2; b) pH=6; c) pH=11. Datos: $pK_s(\text{AgCH}_3\text{COO}) = 2,4$; $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75$. [a) 1,50 M; b) 0,065 M; c) 0,063 M]

7) Calcula el pH de la disolución en el que la solubilidad de la sal fluoruro de calcio es igual a 100 mg/L ó 100 ppm. Datos: P.m. (CaF_2)=78,08; $K_a(\text{HF})=6,9 \cdot 10^{-4}$; $K_s(\text{CaF}_2)=1,7 \cdot 10^{-10}$. [2,38]

8) A una disolución de CrCl_3 de concentración 0,0100 M se le añade NaOH sólido hasta que el pH sea 6,50. Calcula si precipitará el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ sabiendo que la solubilidad del $\text{Cr}(\text{OH})_3$ es de 0,13 mg/100 mL. Dato: P.m. [$\text{Cr}(\text{OH})_3$]=103,0. [no precipitará ya que $Q_i < K_s$]

9) Calcula la solubilidad molar de AgCN en una disolución amortiguadora de pH=7,00. Datos: $pK_s(\text{AgCN})=13,80$; $pK_a(\text{HCN})=9,4$. [$2,0 \cdot 10^{-6}$ mol/L]

10) Tenemos una disolución que contiene los cationes Fe^{3+} y Mg^{2+} con la misma concentración de 0,010 M. Sabemos que el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ es mucho menos soluble que el $\text{Mg}(\text{OH})_2$, y queremos separar el catión Fe^{3+} en forma de hidróxido hasta que la concentración del catión hierro(III) sea $1,0 \cdot 10^{-5}$ M, y el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ no haya precipitado. Calcula el intervalo de pH en el que hemos de mantener la disolución para que no precipite el $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Datos: $pK_s[\text{Fe}(\text{OH})_3]=37,2$; $pK_s[\text{Mg}(\text{OH})_2]=11,05$. [entre 3,26 y 9,48]

11) El AgCl es una sal que tiene un producto de solubilidad a 25°C de $1,8 \cdot 10^{-10}$ y el de la sal PbCl_2 , a la misma temperatura, es de $1,6 \cdot 10^{-5}$. Si tenemos una disolución que tiene una concentración 0,030 M en iones Ag^+ y 0,010 M en iones Pb^{2+} y le añadimos poco a poco iones Cl^- determina la concentración de catión plata que queda en la disolución cuando empieza a precipitar el PbCl_2 . [$4,5 \cdot 10^{-9}$ M]

12) El producto de solubilidad del $\text{Pb}(\text{OH})_2$ es de $2,5 \cdot 10^{-13}$, calcule: a) su solubilidad, expresada en mol/L; b) el pH de la disolución saturada. [a) $3,97 \cdot 10^{-5}$ mol/L; b) pH=9,9]

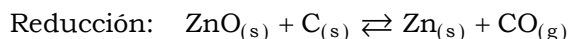
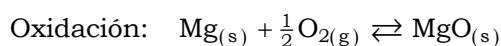
Índice de Reacciones de transferencia de electrones

- Concepto electrónico de oxidación-reducción. Concepto de oxidante y de reductor
- Pares redox. Número de oxidación: Concepto de número de oxidación, reglas para asignar el número de oxidación
- Reacciones de oxidación-reducción. Agente oxidante y reductor. Ejemplos para identificar los agentes oxidantes y reductores:
- Ajuste de reacciones redox por el método ion-electrón: ejemplo de reacción en medio ácido y ejemplo en medio básico
- Titulaciones o valoraciones redox. Ejecución de la titulación. Concepto de masa equivalente de una sustancia, o *equivalente químico*. Ejemplos de aplicación en problemas
- Ejemplo práctico de volumetría redox del H₂O₂ con el KMnO₄. Cálculo de la masa equivalente para el HNO₃
- Pilas electroquímicas o células electroquímicas: galvánicas y electrolíticas
- Células galvánicas. Ánodo y cátodo. Potencial de la célula. Ejemplos de células galvánicas
- Electroquímica y termoquímica. Ejemplo de la pila Daniell
- Potenciales de electrodo estándar
- El electrodo de hidrógeno estándar o electrodo de referencia. Medida de potenciales estándar de electrodo y de célula
- Potenciales de oxidación y de reducción. Tabla de potenciales de reducción estándar. Fuerza oxidante y reductora
- La ecuación de Nernst. Potenciales de oxidación y reducción en las condiciones no estándar
- Ejemplos de aplicación de la ecuación de Nernst
- Potenciales de célula y constante de equilibrio. Ejemplos de cálculo de la constante de equilibrio
- Electrólisis. Características de la célula electrolítica
- Leyes de Faraday. La versión moderna de las leyes de Faraday como Ley de Faraday de la electrólisis. Ejemplo de problema de aplicación de la ley de Faraday
- Baterías primarias o desechables
- Baterías secundarias o recargables
- Células de combustible
- **Problemas propuestos y problemas resueltos**

Concepto electrónico de oxidación-reducción. Concepto de oxidante y de reductor.-

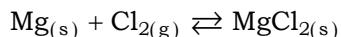
Definición clásica: **Oxidación** es la combinación de una sustancia con el oxígeno y **reducción** el proceso inverso, la pérdida de oxígeno.

Por ejemplo, el magnesio se oxida y el óxido de cinc se reduce, o se dice que el magnesio se ha oxidado y el óxido de cinc se ha reducido.



Concepto electrónico:

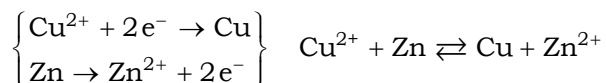
Posteriormente, el concepto se amplió debido a que muchos elementos no metálicos producen reacciones que son análogas a la del oxígeno. Así, el Mg reacciona con el cloro y se producen iones magnesio (II) de la misma forma que cuando reacciona con el oxígeno



Por lo que el resultado de las dos reacciones, el magnesio con el oxígeno y el magnesio con el cloro, consiste en que **el Mg pierde electrones y el oxígeno o el cloro los ganan.**

Otro ejemplo de reacción, que transcurre en disolución acuosa, es la de la sal sulfato de cobre (II) con el cinc $\text{CuSO}_{4(aq)} + \text{Zn}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)} + \text{ZnSO}_{4(aq)}$. Como las sales disueltas en agua se encuentran disociadas en sus iones la reacción iónica será $\text{Cu}_{(aq)}^{2+} + \text{Zn}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)} + \text{Zn}_{(aq)}^{2+}$.

En la reacción anterior los iones cobre (II) ganan electrones y se transforman en cobre metálico, y el cinc metálico pierde electrones y se transforma en iones cinc. La reacción se puede dividir en dos semirreacciones



Por lo que el ion cobre (II) ganan electrones y el cinc los pierde. Luego los iones cobre(II) oxidan al cinc. Por tanto, el concepto **electrónico** de oxidación y reducción:

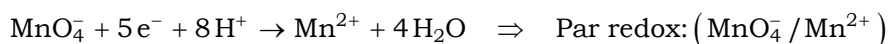
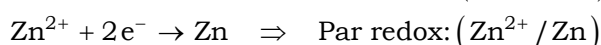
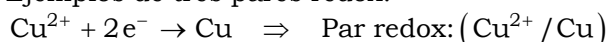
- Oxidación de una sustancia equivale a la pérdida de electrones.
- Reducción de una sustancia equivale a la ganancia de electrones.
- Oxidante es la sustancia que gana electrones y, por tanto, se reduce.
- Reductor es la sustancia que pierde electrones y se oxida.

Pares redox. Número de oxidación.-

“Se llama par redox los estados oxidado, de menos electrones, y reducido de cada sustancia que toma parte en una semirreacción redox. Una semirreacción redox se escribe convencionalmente como una reducción”.

La **notación convencional** de un par redox se hace escribiendo en primer lugar la especie oxidada y después de una raya inclinada la especie reducida (oxidada/reducida), ya que si una especie química gana electrones se transforma en una especie reducida.

Ejemplos de tres pares redox:

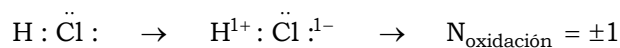


En muchas reacciones químicas, en la que participan **compuestos covalentes**, es difícil saber si hay pérdida y ganancia neta de electrones. Por ejemplo, en la reacción entre el silicio y el cloro se forma tetracloruro de silicio: $\text{Si}_{(s)} + 2\text{Cl}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{SiCl}_{4(g)}$. El tetracloruro de silicio es un compuesto covalente con geometría tetraédrica en el que el Si está en el centro del tetraedro. En el **SiCl₄** los enlaces del Si con los átomos de Cl son covalentes polares, ya que el Cl es más electronegativo y provoca un desplazamiento parcial de los electrones de enlace hacia él, pero la molécula es apolar. Por tanto, *en el proceso químico hay transferencia parcial de carga desde el Si al Cl* y para analizar el proceso utilizaremos el concepto **“número de oxidación”**.

Concepto de número de oxidación:

*“El número de oxidación es una **carga iónica efectiva** obtenida por exagerar el desplazamiento de los electrones en un enlace covalente y suponiendo que la transferencia es completa”.*

El número de oxidación exagera el desplazamiento de los electrones tomando en cuenta la diferencia en electronegatividad y trata el compuesto como puramente iónico. Por ejemplo, en el compuesto HCl que es covalente, el átomo de Cl es más electronegativo y atrae más los electrones de enlace



Luego hay que conocer los números de oxidación y saber que:

- a) El número de oxidación de los elementos químicos en los compuestos no tiene por qué ser siempre el mismo.
- b) El número de oxidación de un elemento químico, en un determinado compuesto, se asigna aplicando las reglas que vamos a ver posteriormente.
- c) Las reglas, se basan en las ideas que los químicos han desarrollado sobre el proceso que siguen los átomos en las moléculas compartiendo sus electrones.
- d) Las reglas se aplican en el orden dado y debemos parar cuando se halla obtenido el número de oxidación, ya que una regla posterior podría contradecir una anterior.

Las reglas llevan implícitos los **dos puntos** siguientes:

1. El número de oxidación de una sustancia elemental o elemento químico es cero.
2. El número de oxidación de un ion monoatómico es igual al número de carga del ion.

Reglas para asignar el número de oxidación:

- 1^a) La suma de los números de oxidación de todos los átomos en las especies químicas es igual a su carga total.
- 2^a) Los átomos en su forma elemental tienen un número de oxidación 0.
- 3^a) Para los elementos: a) del grupo 1 tienen número de oxidación +1; b) del grupo 2 tienen número de oxidación +2; c) del grupo 13 (excepto el B) tienen número de oxidación +3 para

iones M^{3+} ; d) del grupo 14 (excepto C y Si) tienen número de oxidación +4 para M^{4+} y +2 para M^{2+} .

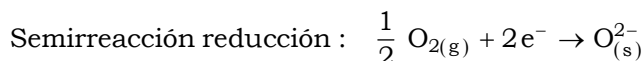
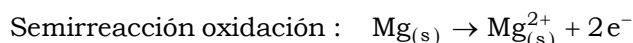
- 4ª) Para el H el número de oxidación es +1 en su combinación con los no metales y -1 en su combinación con metales.
5ª) Para el F el número de oxidación es -1 en todos sus compuestos.
6ª) Para el O los números de oxidación son: a) -2 a menos que se combine con el F; b) -1 en los peróxidos (O_2)²⁻; c) - 1/2 en superóxidos (O_2)¹⁻; d) - 1/3 en ozónidos (O_3)¹⁻.

El número de oxidación del carbono en los compuestos formados por la unión de varios átomos de C se determina de la siguiente forma: a) el C es cero respecto a otro C; b) el C es negativo respecto al H y positivo respecto a los grupos que contengan O y N. Así, el H tiene un número de oxidación +1, el O tiene -2 y en los peróxidos -1, el N tiene -3 en aminas y +3 en nitrocompuestos.

Reacciones de oxidación-reducción.-

Una reacción química es de oxidación-reducción si algunos de **los elementos cambian su número de oxidación**. La oxidación debe ir acompañada de una reducción, ya que un ion o una molécula no pueden perder electrones sin que otra los gane, y el proceso global se llama reacción **redox**.

La ecuación química de una reacción redox se puede considerar, formalmente, como la suma de dos semirreacciones, la de oxidación y la de reducción. Por lo que el proceso global se divide en dos semirreacciones. Por ejemplo, en la reacción $Mg_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightleftharpoons MgO_{(s)}$, el Magnesio varía su estado de oxidación desde 0 hasta +2, y el Oxígeno lo hace desde 0 hasta -2. Las dos semirreacciones son:



Por tanto, se define que:

- **Oxidación** es todo proceso que **aumente el número de oxidación** de un elemento.
- **Reducción** es todo proceso que **disminuya el número de oxidación** de un elemento.

Agente oxidante y reductor:

- ✓ El **oxidante** es la especie que **causa la oxidación** y algún elemento que lo compone disminuye su número de oxidación.
- ✓ El **reductor** es la especie que **causa la reducción** y algún elemento que lo compone aumenta su número de oxidación.

Las características de los agentes oxidantes y de los agentes reductores son complementarias ya que el agente oxidante se reduce y el agente reductor se oxida.

En principio, ninguna especie puede aceptar o dar electrones, pero si lo hace depende de otra especie que tome parte en la reacción. Por ejemplo, el nitrógeno molecular (N_2), de número de oxidación 0, se puede reducir con el hidrógeno (H_2) a amoníaco (NH_3), con número de oxidación -3. Por otra parte, con oxígeno molecular (O_2) se puede oxidar a NO óxido de nitrógeno (II), con número de oxidación +2. La intensidad relativa como agentes oxidantes y reductores de los elementos y compuestos se puede analizar cuantitativamente.

Ejemplos para identificar los agentes oxidantes y reductores:

1º) Cuando en una disolución de la sal sulfato de cobre (II) introducimos un trozo de cinc metálico ocurre la siguiente reacción $Cu^{2+} + Zn \rightleftharpoons Cu + Zn^{2+}$. En ella el Zn cambia el número de oxidación desde 0 a +2, luego se oxida y es el reductor. El ion Cu^{2+} cambia su número de oxidación desde +2 a 0, se reduce y es el oxidante.

2º) Si introducimos un trozo de cobre metálico en tres disoluciones acuosas de ácido nítrico diluido, de ácido nítrico concentrado y de ácido sulfúrico concentrado, ocurren las siguientes reacciones:

- a) en ácido nítrico diluido: $3Cu + 8HNO_3 \rightleftharpoons 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$
- b) en ácido nítrico concentrado: $Cu + 4HNO_3 \rightleftharpoons Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$
- c) en ácido sulfúrico concentrado: $Cu + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$

En las tres reacciones el cobre cambia su número de oxidación desde 0 hasta +2, luego se oxida y es el agente reductor. En las dos primeras, el agente oxidante es el ácido nítrico HNO_3 ya que el elemento N se reduce. En la primera, el N pasa de número de oxidación +5 en el HNO_3 hasta +2 en el NO . En la segunda, el N pasa de número de oxidación +5 hasta +4 en el NO_2 . En la tercera, el agente oxidante es el ácido sulfúrico H_2SO_4 ya que el S pasa de número de oxidación +6 hasta +4 en el SO_2 .

Ajuste de reacciones redox por el método ion-electrón.-

El método ion-electrón considera a las especies iónicas tal como intervienen en la reacción, consiste en dividir la reacción global en dos semirreacciones, la de oxidación y la de reducción. La semirreacción de oxidación es la correspondiente a la pérdida de electrones y la semirreacción de reducción es la de ganancia de electrones.

Ejemplo de reacción redox en medio ácido: $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$

En la reacción el Mn cambia el número de oxidación de +7 a +2, se reduce, luego el anión permanganato es el oxidante. Por el contrario el S cambia el número de oxidación de +4 a +6, se oxida, luego el anión sulfito es el reductor.

Semirreacción de reducción: $\text{MnO}_4^- + 5e^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

1. El Mn se reduce de $N_{\text{oxi}}=+7$ hasta $N_{\text{oxi}}=+2$ y gana e^- : $\text{MnO}_4^- + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$
2. El balance de carga en medio ácido con H^+ : $\text{MnO}_4^- + 5e^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+}$
3. El balance de masa con H_2O : $\text{MnO}_4^- + 5e^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Semirreacción de oxidación: $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2e^- + 2\text{H}^+$

1. El S se oxida de $N_{\text{oxi}}=+4$ hasta $N_{\text{oxi}}=+6$ y pierde e^- : $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2e^-$
2. El balance de carga en medio ácido con H^+ : $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2e^- + 2\text{H}^+$
3. El balance de masa con H_2O : $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2e^- + 2\text{H}^+$

Para obtener la reacción completa sumamos las dos semirreacciones tomando en consideración que se han de ganar y perder el mismo número de electrones. Luego la de reducción la multiplicamos por dos y la de oxidación por cinco:



Ejemplo de reacción redox en medio básico: $\text{Cr}^{3+} + \text{ClO}_3^- \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$

En la reacción el Cr cambia el número de oxidación de +3 a +6 y se oxida, luego el catión Cr^{3+} es el reductor. Por el contrario el Cl cambia el número de oxidación de +5 a -1 y se reduce, luego el anión ClO_3^- es el oxidante.

Semirreacción de reducción: $\text{ClO}_3^- + 6e^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + 6\text{HO}^-$

1. El Cl se reduce de $N_{\text{oxi}}=+5$ hasta $N_{\text{oxi}}=-1$ y gana e^- : $\text{ClO}_3^- + 6e^- \rightarrow \text{Cl}^-$
2. El balance de carga en medio básico con OH^- : $\text{ClO}_3^- + 6e^- \rightarrow \text{Cl}^- + 6\text{HO}^-$
3. El balance de masa con H_2O : $\text{ClO}_3^- + 6e^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + 6\text{HO}^-$

Semirreacción de oxidación: $\text{Cr}^{3+} + 8\text{HO}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 3e^- + 4\text{H}_2\text{O}$

1. El Cr se oxida de $N_{\text{oxi}}=+3$ hasta $N_{\text{oxi}}=+6$ y pierde e^- : $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 3e^-$
2. El balance de carga en medio básico con OH^- : $\text{Cr}^{3+} + 8\text{HO}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 3e^-$
3. El balance de masa con H_2O : $\text{Cr}^{3+} + 8\text{HO}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 3e^- + 4\text{H}_2\text{O}$

Para obtener la reacción completa sumamos las dos semirreacciones tomando en consideración que se han de ganar y perder el mismo número de electrones. Luego multiplicamos por dos la de oxidación. Reacción iónica global $2\text{Cr}^{3+} + \text{ClO}_3^- + 10\text{HO}^- \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + 5\text{H}_2\text{O}$

Titulaciones o valoraciones redox.-

Esta técnica es muy utilizada para determinar la composición de una mezcla, la concentración de solutos, y las fórmulas químicas de compuestos. Se llama **titulación**, el análisis de la composición de una mezcla, por la medida del volumen de la disolución necesaria para reaccionar

con un volumen dado de otra disolución. Se denomina **titulación redox** cuando una disolución contiene un agente reductor y la otra un agente oxidante.

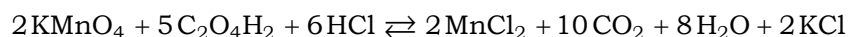
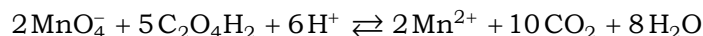
En una **titulación**, queremos determinar la concentración de un soluto en una de las dos disoluciones.

Ejecución de la titulación:

- 1) La disolución de concentración conocida se coloca en la bureta y se llama titulante.
- 2) Un volumen determinado de la disolución de concentración desconocida se coloca, con una probeta, en el matraz erlenmeyer.
- 3) En la titulación vamos añadiendo lentamente la disolución titulante hasta que reacciona totalmente la que vamos a analizar.
- 4) El punto en el cual el volumen exactamente correcto de titulante ha sido añadido para completar la reacción se le llama punto de equivalencia de la titulación. Aunque el nombre punto estequiométrico es más apropiado.
- 5) En una titulación redox el punto estequiométrico ocurre cuando suficiente agente oxidante ha sido añadido para oxidar todo el agente reductor.
- 6) El punto estequiométrico se puede detectar mirando el cambio de color de una pequeña cantidad de un indicador redox, que es una sustancia que cambia de color cuando es convertida desde su estado oxidado a su estado reducido.

Un ejemplo de indicador redox es la ferroína, un compuesto complejo de Fe que cambia desde un color azul pálido en su forma oxidada a rojo en su forma reducida. Algunas veces el punto estequiométrico se puede detectar sin usar indicador, cuando las formas oxidadas y reducidas de los reactivos tienen colores diferentes.

Ejemplo de titulación del ácido oxálico, ácido etanodioico, que es oxidado a dióxido de carbono por los iones permanganato. El ion permanganato tiene color púrpura, en una disolución ácida se reduce al ion Mn^{2+} de color rosa pálido.



$$\text{Ecuación estequiométrica: } \frac{\Delta n_{KMnO_4}}{2} = \frac{\Delta n_{oxálico}}{5} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta n_{KMnO_4} = \frac{2}{5} \times \Delta n_{oxálico} \\ (c \times V)_{KMnO_4} = \frac{2}{5} (c \times V)_{oxálico} \end{array} \right.$$

La disolución se hará púrpura inmediatamente después de que se alcance el punto estequiométrico y un exceso de titulante permanganato se ha añadido.

Concepto de masa equivalente de una sustancia, o *equivalente químico*, en una determinada reacción redox:

La masa equivalente o equivalente químico de una especie en una determinada reacción redox es la cantidad en gramos que gana o pierde 1 mol de electrones $m_{equivalente} \equiv 1 \text{ mole}^-$. La masa equivalente de una sustancia no es una constante como el peso atómico o el peso molecular, sino que depende de la reacción. Por ejemplo, la masa equivalente del hierro depende de si en la reacción se oxida de Fe^{2+} a Fe^{3+} ó el Fe se oxida a Fe^{3+} .

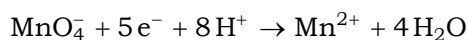
En las reacciones redox el oxidante gana el mismo número de electrones que pierde el reductor. Por lo que el número de equivalentes del oxidante y del reductor son los mismos:

$$\left\{ (m_{eq})_{oxidante} = (m_{eq})_{reductor} \right\} \left\{ \left(\frac{m}{m_{eq}} \right)_{oxidante} = \left(\frac{m}{m_{eq}} \right)_{reductor} \right\} \quad N_{eq(oxidante)} = N_{eq(reductor)}$$

Ejemplos de aplicación en problemas de reacción redox

1º) Calcula la masa equivalente del $KMnO_4$ en la semirreacción de reducción a Mn^{2+} .

Solución:



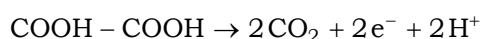
$$\frac{\Delta n_{\text{MnO}_4^-}}{1} = \frac{\Delta n_{\text{e}^-}}{5} \left\{ \begin{array}{l} \Delta n_{\text{e}^-} = 1 \text{ mol} \\ \Delta n_{\text{MnO}_4^-} = \frac{1}{5} \text{ mol} \end{array} \right\} (m_{\text{eq}})_{\text{KMnO}_4} = \Delta n_{\text{KMnO}_4} \times \text{Pm}_{\text{KMnO}_4} = 31,6 \text{ g KMnO}_4$$

Otra forma de calcular la masa equivalente:

$$1 \text{ mol e}^- \times \frac{1 \text{ mol KMnO}_4}{5 \text{ mole}^-} \times \frac{158 \text{ g KMnO}_4}{1 \text{ mol KMnO}_4} = 31,6 \text{ g KMnO}_4$$

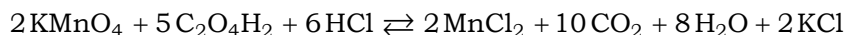
2°) Calcula la masa equivalente del ácido oxálico en la semirreacción de oxidación a CO_2 y determina con cuanto permanganato de potasio reaccionará.

Solución:



$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta n_{\text{e}^-} = 1 \text{ mol} \\ \Delta n_{\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2} = \frac{1}{2} \text{ mol} \end{array} \right\} (m_{\text{eq}})_{\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2} = \Delta n_{\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2} \times \text{Pm}_{(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2)} = 45 \text{ g C}_2\text{O}_4\text{H}_2$$

$$1 \text{ mol e}^- \times \frac{1 \text{ mol C}_2\text{O}_4\text{H}_2}{2 \text{ mol e}^-} \times \frac{90 \text{ g C}_2\text{O}_4\text{H}_2}{1 \text{ mol C}_2\text{O}_4\text{H}_2} = 45 \text{ g C}_2\text{O}_4\text{H}_2$$



Luego 31,6 g de KMnO_4 oxidarán exactamente a 45 g de HOOC-COOH , si el ion $(\text{MnO}_4)^-$ se reduce a Mn^{2+} y el ácido oxálico se oxida a CO_2 .

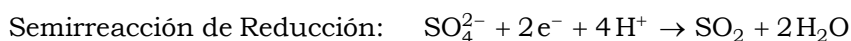
3°) El ácido sulfúrico concentrado reacciona con el de bromuro de potasio para dar sulfato de potasio, dibromo líquido, dióxido de azufre y agua. Calcula: a) las masas equivalentes, para esta reacción, del KBr , H_2SO_4 , SO_2 y Br_2 ; b) los litros de SO_2 medidos en C.N. que se obtendrán al tratar 68 g de KBr con H_2SO_4 en exceso. Datos: (H)=1; (S)=32; (O)=16; (K)=39; (Br)=80.

Solución:

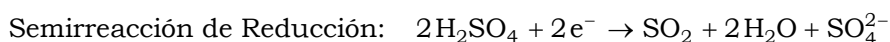


$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta n_{\text{e}^-} = 1 \text{ mol} \\ \Delta n_{\text{Br}^-} = \Delta n_{\text{e}^-} = 1 \text{ mol} \end{array} \right\} (m_{\text{eq}})_{\text{KBr}} = \Delta n_{\text{KBr}} \times \text{Pm}_{(\text{KBr})} = 119 \text{ g KBr}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta n_{\text{e}^-} = 1 \text{ mol} \\ \Delta n_{\text{Br}_2} = \frac{\Delta n_{\text{e}^-}}{2} = \frac{1}{2} \text{ mol} \end{array} \right\} (m_{\text{eq}})_{\text{Br}_2} = \Delta n_{\text{Br}_2} \times \text{Pm}_{(\text{Br}_2)} = 80 \text{ g Br}_2$$

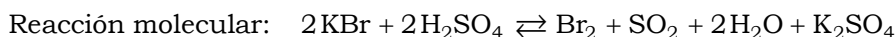
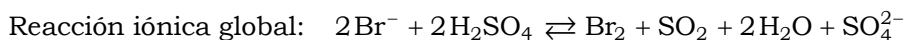


Al ser el H_2SO_4 el actuante como oxidante y como ácido para determinar la masa equivalente ponemos la semirreacción:



$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta n_{\text{e}^-} = 1 \text{ mole}^- \\ \Delta n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \Delta n_{\text{e}^-} = 1 \text{ mol} \end{array} \right\} (m_{\text{eq}})_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \Delta n_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times \text{Pm}_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 98 \text{ g H}_2\text{SO}_4$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta n_{\text{e}^-} = 1 \text{ mole}^- \\ \Delta n_{\text{SO}_2} = \frac{\Delta n_{\text{e}^-}}{2} = \frac{1}{2} \text{ mol} \end{array} \right\} (m_{\text{eq}})_{\text{SO}_2} = \Delta n_{\text{SO}_2} \times \text{Pm}_{(\text{SO}_2)} = 32 \text{ g SO}_2$$



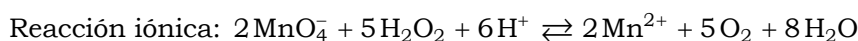
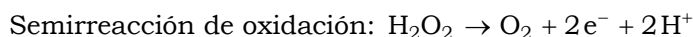
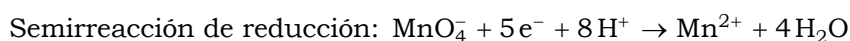
$$\left\{ \begin{array}{l} N_{\text{eq}(\text{SO}_2)} = N_{\text{eq}(\text{KBr})} \\ \frac{m_{\text{SO}_2}}{m_{\text{eq}(\text{SO}_2)}} = \frac{m_{\text{KBr}}}{m_{\text{eq}(\text{KBr})}} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} m_{\text{SO}_2} = \frac{m_{\text{KBr}}}{m_{\text{eq}(\text{KBr})}} m_{\text{eq}(\text{SO}_2)} = \frac{68 \text{ g}}{119 \text{ g}} \times 32 \text{ g} = 18,3 \text{ g} \\ 18,3 \text{ g SO}_2 \times \frac{1 \text{ mol SO}_2}{64 \text{ g SO}_2} \times \frac{22,4 \text{ L SO}_2 \text{ CN}}{1 \text{ mol SO}_2} = 6,4 \text{ L CN} \end{array} \right.$$

Ejemplo práctico de volumetría redox del H₂O₂ con el KMnO₄:

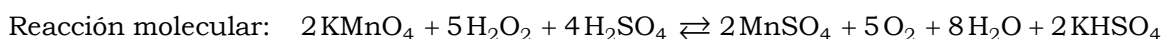
El **Objetivo** de la práctica es determinar la concentración de una disolución de agua oxigenada (H₂O₂). Material a utilizar: bureta, vaso, agitador y matraz erlenmeyer.

Preparamos una disolución de permanganato de potasio de concentración 0,020 M para utilizar en medio ácido, por lo que en este medio el par redox en su forma oxidada y reducida será MnO₄⁻/Mn²⁺.

Las disoluciones de agua oxigenada suelen ser al 3% en peso. Tomamos 10 cm³ de la disolución problema de agua oxigenada, se diluyen con agua destilada hasta 100 cm³. De estos 100 cm³ tomamos 10 cm³ y le añadimos diez gotas de ácido sulfúrico concentrado para realizar la volumetría redox.

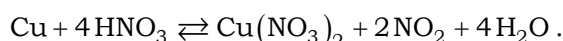


Cálculos a realizar:



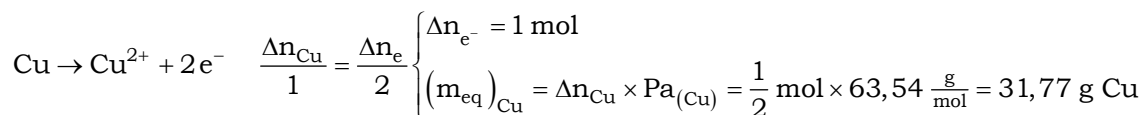
$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\Delta n_{\text{KMnO}_4}}{2} = \frac{\Delta n_{\text{H}_2\text{O}_2}}{5} \\ \Delta n_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{5}{2} \times \Delta n_{\text{KMnO}_4} \\ C_{\text{H}_2\text{O}_2} \times V_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{5}{2} \times C_{\text{KMnO}_4} \times V_{\text{KMnO}_4} \end{array} \right\} C_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{\frac{5}{2} \times C_{\text{KMnO}_4} \times V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

Ejemplo de cálculo de masa equivalente para el HNO₃: En la reacción redox siguiente determina las masas equivalentes del oxidante y del reductor:

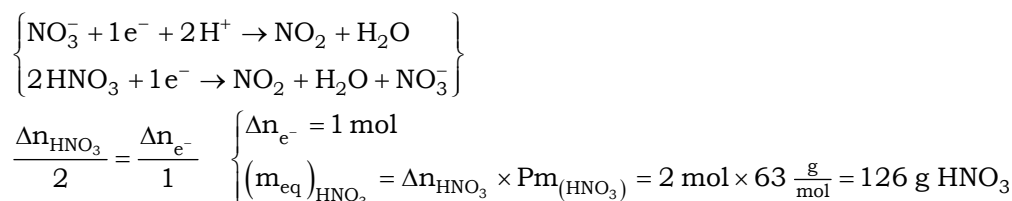


En esta reacción el HNO₃ actúa como oxidante y como ácido lo que hay que tener presente para ajustar la semirreacción de reducción

Semirreacción oxidación:



Semirreacción de reducción:



El HNO₃ actúa como oxidante y como ácido, lo que hay que tener en cuenta para determinar la masa equivalente.

Pilas electroquímicas o células electroquímicas.

“Una célula electroquímica consiste en dos conductores metálicos llamados electrodos en contacto con un medio eléctricamente conductor llamado electrolito”.

Cuando un ion o molécula toma contacto con un electrodo y es oxidado, pierde electrones en la interfase electrodo-disolución y van hacia el interior del electrodo. Estos electrones, que viajan a través de un circuito externo hasta el otro electrodo, donde otras especies, en forma de iones o moléculas se reducen: estas especies aceptan electrones del electrodo en la interfase electrodo-disolución.

El electrodo en el que ocurre la oxidación se llama ánodo y el electrodo en el que ocurre la reducción se llama cátodo.

Los electrodos y el alambre metálico externo, que están unidos, conducen la corriente eléctrica por **conducción metálica**. La neutralidad eléctrica se mantiene en el alambre externo, así, por cada electrón que entra en el alambre metálico, procedente de un electrodo (el ánodo), otro electrón sale del alambre metálico hacia el otro electrodo (el cátodo). Los electrodos pueden ser químicamente inertes, como el platino o el grafito, o activamente implicados en las reacciones en la interfase electrodo-disolución.

La disolución conduce la corriente eléctrica por el proceso de **conducción iónica**. Los cationes y los aniones se mueven de un electrodo a otro. Los cationes viajan hacia el cátodo y los aniones viajan hacia el ánodo. Si un catión se forma como resultado de la pérdida de un electrón en el ánodo, entonces un ion negativo emigra hacia el ánodo o un ion positivo emigra alejándose desde el ánodo hacia el cátodo. Similarmente, si un ion negativo (o un ion menos positivo) se forma como resultado de ganar un electrón en el cátodo, entonces un ion positivo emigra hacia el cátodo o un ion negativo se mueve desde el cátodo.

Por tanto, **en todas las células electroquímicas**

1. Los electrones fluyen en el circuito externo desde el electrodo ánodo, donde ocurre la oxidación, hasta el cátodo, donde ocurre la reducción.
2. La oxidación, que ocurre en el ánodo, hace que dentro de la célula los aniones fluyan hacia el ánodo.
3. La reducción, que ocurre en el cátodo, hace que dentro de la célula los cationes fluyan hacia el cátodo.

Hay dos **tipos de células electroquímicas**:

- 1) **Célula galvánica**, es una célula electroquímica en la que una reacción química espontánea se usa para generar una corriente eléctrica. Su nombre procede del fisiólogo italiano Luigi Galvani quien fue el primero en observar el efecto de la electricidad sobre un músculo vivo. Son aplicaciones de las células galvánicas todas las baterías o pilas de uso diario.
- 2) **Célula electrolítica**, es una célula en la que se utiliza la corriente eléctrica para realizar un trabajo eléctrico sobre una reacción química no espontánea. Son aplicaciones de las células electrolíticas la preparación industrial de elementos químicos como el hidrógeno, el aluminio y el refinado del cobre.

Células galvánicas.-

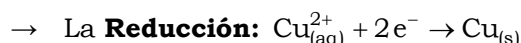
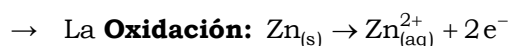
Cuando una lámina de cinc (Zn) se sumerge en una disolución acuosa de sulfato de cobre (II), parte del cinc reacciona y se observa que:

- La disolución de $(\text{CuSO}_4)_{(\text{aq})}$, que es de color azul, va perdiendo el color azul intenso, propio de los iones cobre(II) $[\text{Cu}^{2+}]_{(\text{aq})}$ en agua. Y al mismo tiempo, en la lámina de cinc se va depositando cobre metálico.
- Al cabo de un tiempo, parte de la lámina de cinc se ha disuelto y en la disolución, de sulfato de cobre (II) aparecen iones cinc $[\text{Zn}^{2+}]_{(\text{aq})}$.
- La reacción que tiene lugar entre el ion cobre(II), en la disolución acuosa, y la lámina metálica de cinc se representa por $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Zn}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$
- En forma global: $\text{CuSO}_4_{(\text{aq})} + \text{Zn}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{ZnSO}_4_{(\text{aq})}$

Esta reacción se produce espontáneamente porque el cinc tiene tendencia a pasar a la disolución en forma de iones cinc. Cada ion cinc que sale de la lámina deja en ella sus dos electrones que instantáneamente los toma un ion cobre (II) de la disolución, que se transforma en cobre metálico y se queda recubriendo la lámina. Es importante resaltar que los electrones no abandonan la lámina metálica de cinc y que los iones sulfato, que se encuentran en la disolución, no se alteran.

Una **pila galvánica** se construye partiendo de este hecho experimental, pero **forzando a los electrones a pasar por un circuito eléctrico externo**. Esto se consigue, en la experiencia,

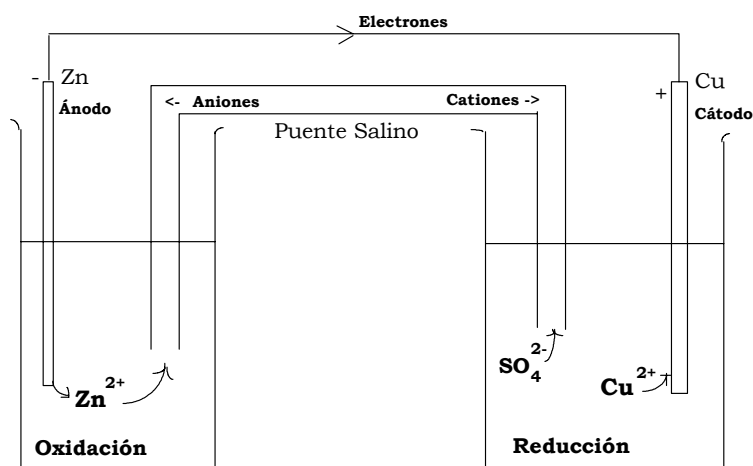
separando físicamente los dos procesos de la reacción, de tal forma que tengan lugar en sitios distintos:



La separación, se puede realizar mediante un tabique poroso (porcelana) o bien en dos recipientes distintos, unidos por un puente salino.

La primera célula galvánica conocida como **célula Daniell** (1836) está formada por:

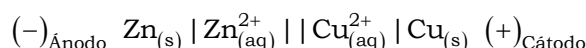
- Un electrodo de cobre metálico introducido en una disolución de sulfato de cobre(II).
- Un electrodo de cinc metálico introducido en una disolución de sulfato de cinc, que se encuentra en un recipiente poroso que está en el interior de la disolución de sulfato de cobre(II).



Una célula Daniell es un caso específico de una célula galvánica. En general, una célula galvánica está formada por un recipiente con dos electrodos y lleno con un electrolito. Los electrodos son metales, aunque a veces se utiliza el grafito. El electrolito suele ser una disolución acuosa de iones, pero puede ser una sal fundida o un sólido.

Los dos electrodos, ocasionalmente, comparten el mismo electrolito en algunas células, pero más frecuentemente se sitúan en electrolitos diferentes, cada uno en un compartimento distinto. El compartimento está unido por un puente salino, que es un tubo que contiene una sal concentrada de iones que no interfieran con los del electrolito, es decir, que sean inertes (nitrato de potasio o cloruro de potasio). Los iones del puente salino viajan entre los dos compartimentos y cierran el circuito.

En la pila Daniell **la fuente de electrones es la oxidación** de cinc en el compartimento del **ánodo**. **Reacción en el ánodo**: $\text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}_{(aq)}^{2+} + 2e^{-}$. Los electrones, se desplazan a través del alambre, y son utilizados en el otro compartimento, llamado **cátodo**, para la **reducción**. **Reacción en el cátodo**: $\text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$. Como los electrones salen de la célula por el **ánodo**, se define como el terminal **negativo** de la célula galvánica. Los electrones entran en la célula por el **cátodo** después de pasar a través del circuito externo, así que este electrodo es definido como el terminal **positivo**. Esta convención de signos se utiliza en las baterías. **Diagrama** de la célula Daniell:



La barra vertical representa la separación entre el metal y la disolución. La doble barra vertical la separación entre el compartimento del ánodo y del cátodo, representando el puente salino (o el vaso poroso).

Potencial de la célula:

El potencial de la célula frecuentemente se llama fuerza electromotriz de la célula o voltaje de la célula. Mientras mayor es el potencial de la célula, mayor es la energía que un número determinado de electrones puede liberar cuando viajan entre los electrodos. Por lo que, un potencial

de célula alto significa que la reacción de la célula tiene una fuerte tendencia a generar una corriente de electrones.

En el Sistema Internacional de unidades la unidad de potencial es el **voltio** (V). Se define de la siguiente forma: "Dos electrodos tienen una diferencia de potencial de un voltio si una célula galvánica libera un julio de energía cuando viaja entre ellos un culombio de carga". Un culombio de carga corresponde a $6,25 \times 10^{18}$ electrones ó $1,0 \times 10^{-5}$ mol de electrones, ya que cada electrón tiene una carga de $1,6 \times 10^{-19}$ C. Por tanto $1 \text{ V} = 1 \text{ J/C}$. Es decir, la energía liberada cuando una cierta carga viaja entre dos electrodos que tienen una diferencia de potencial en voltios: Energía (J) = carga (C) × potencial de célula (V).

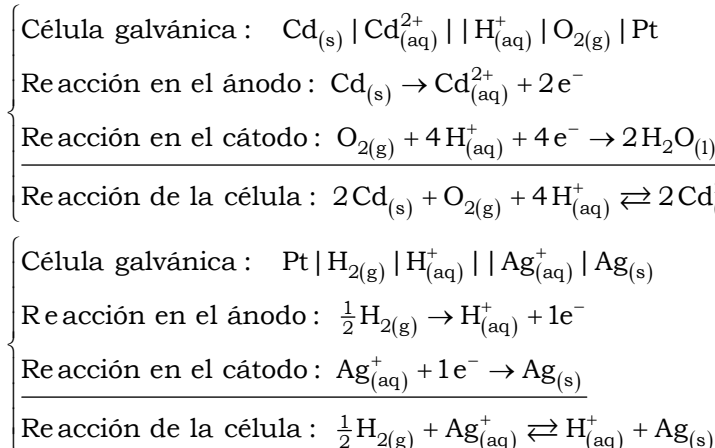
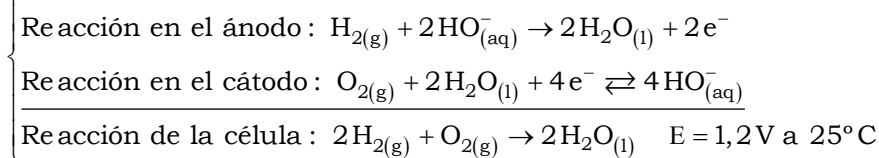
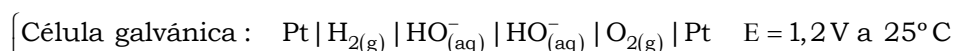
El potencial de la célula es, por definición, una cantidad positiva. El potencial de célula de la pila Daniell es de 1,10 V y de las pilas corrientes de 1,5 V. Los potenciales de célula se miden con voltímetros. Estos aparatos están diseñados para dar una lectura, en voltios, cuando el terminal positivo + del voltímetro se conecta al terminal positivo + de la célula (el cátodo) y el terminal negativo - del voltímetro se conecta al terminal negativo - de la célula (el ánodo). Por tanto, podemos determinar experimentalmente cuál electrodo de la célula galvánica es el cátodo (+) encontrando la conexión que da la lectura positiva, el electrodo unido al terminal positivo + del voltímetro será el cátodo y el otro el ánodo.

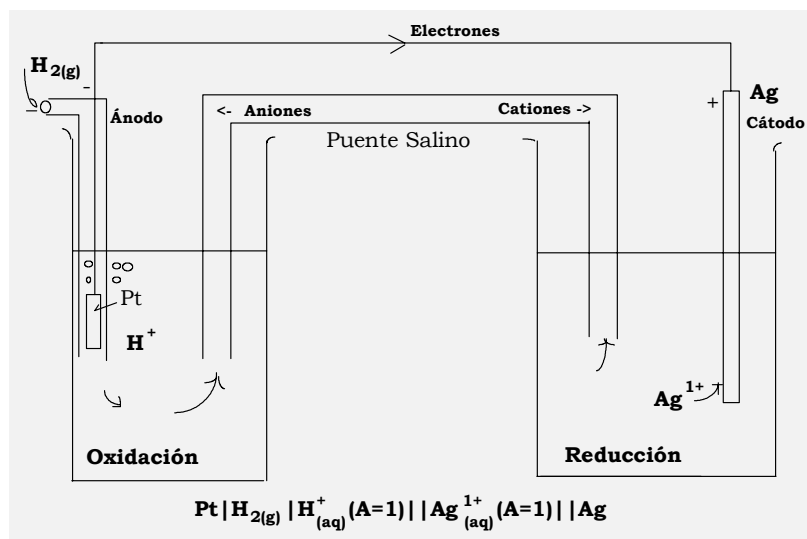
La energía liberada por una reacción redox, se puede usar para calentar los alrededores del circuito incluido un calentador o para realizar trabajo si el circuito incluye un motor eléctrico. *La energía útil desde una célula depende del impulso eléctrico de "empuje" y "arrastré" de la reacción redox. Si la oxidación libera electrones fácilmente y la reducción los acepta también fácilmente, los electrones serán empujados y arrastrados vigorosamente a través del circuito, y la reacción proporcionará bastante energía. El impulso eléctrico de "empuje" y "arrastré" de una reacción en la célula se mide como el potencial de la célula.*

El diagrama de una célula galvánica se escribe siempre con el electrodo positivo (el cátodo, la puerta de entrada de los electrones en el interior de la célula) en la parte derecha. Por tanto, los electrones siempre fluyen a través del circuito externo desde el electrodo situado a la izquierda al electrodo situado sobre la derecha (en la dirección que normalmente leemos). La dirección espontánea de la reacción de la célula es la oxidación en la parte izquierda o ánodo y la reducción en la parte derecha o cátodo.

Los potenciales de células se miden con los voltímetros. Estos, están diseñados para dar una lectura positiva, en voltios, cuando el terminal positivo del voltímetro se conecta al terminal positivo (cátodo) de la célula y el terminal negativo del voltímetro se conecta al terminal negativo de la célula (ánodo).

Ejemplos de células galvánicas:





Termoquímica y Electroquímica.-

En una célula galvánica ocurre una reacción de oxidación-reducción, y se construye de tal forma que al ser un proceso espontáneo lleve los electrones desde el ánodo (oxidación) al cátodo (reducción) a través del circuito externo. Los electrones van del electrodo negativo al positivo por lo que el potencial de la célula o fuerza electromotriz es siempre positivo $E^\circ > 0$.

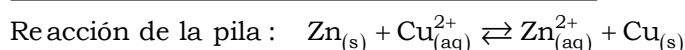
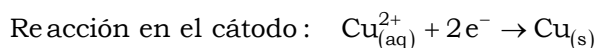
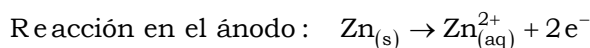
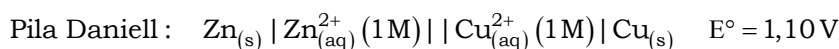
Al ser un proceso espontáneo la energía libre de Gibbs negativa $\Delta G^\circ < 0$. La energía libre de Gibbs nos da la unión entre termoquímica y electroquímica, ya que la energía libre de Gibbs se identifica con el trabajo físico realizado por el sistema, trabajo de no-expansión, que es un trabajo eléctrico:

$$\Delta G^\circ = -W'_{\text{por}} = -Q \times \Delta V = -Q \times E^\circ = -n_e F E^\circ$$

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ Faraday} = q_e \times N_A \\ 1 \text{ F} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C} \times 6,0221 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mole}^-} \\ 1 \text{ F} = 96.485 \frac{\text{C}}{\text{mole}^-} \end{array} \right\} \begin{array}{l} Q = N_e \times q_e = n_e \times N_A \times q_e = n_e \times 1 \text{ F} \\ \Delta G^\circ = -n_e F E^\circ \end{array}$$

El potencial de la célula es siempre positivo en una célula galvánica, Q es la carga eléctrica que se mueve desde el ánodo al cátodo. Siendo la carga $Q = n_e \times F$, donde n es el número de moles de electrones y F la constante de Faraday, que corresponde a la carga eléctrica de un mol de electrones.

Ejemplo de la pila Daniell:



Conclusiones:

1. Si las concentraciones de los iones cobre (II) y de los iones cinc son de 1 mol/L, el potencial, medido de la célula galvánica es de 1,10 V.
2. El número de moles de electrones que emigran en la reacción iónica es dos ($n_e = 2$).
3. La energía libre será $\Delta G^\circ = -n_e F E^\circ = -2 \times 96485 \frac{\text{C}}{\text{mole}^-} \times 1,10 \text{ V} = -212,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

El **estado estándar** de los elementos químicos, sólidos y gases, son sus formas puras a la presión de 1 bar (1 atm). El estado estándar de un ion en disolución es aquel en el cual la concentración es de 1 mol/L. Por tanto,

“el potencial estándar de célula de una célula galvánica es el potencial de la célula medido cuando la concentración de cada ion, que toma parte en la reacción de la célula, es de 1 mol/L y todos los gases están a una presión de 1 bar (1 atm)”.

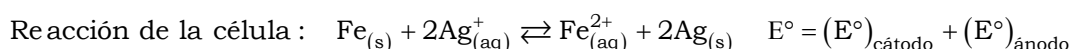
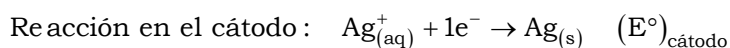
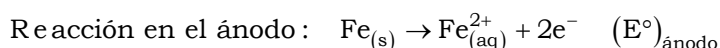
Como ejemplo, el potencial estándar de la pila Daniell a 25°C es de 1,10 V, que es su potencial cuando la concentración de los iones cinc y de los iones cobre (II), en sus compartimentos es de 1 mol/L.

Potenciales de electrodo estándar.

Podemos construir miles de células galvánicas y, por tanto, son miles los posibles potenciales de célula estándar que se pueden tabular. Pero esta tarea se puede simplificar considerando cada electrodo de una célula ya que realizan una contribución determinada al potencial de la célula en su conjunto.

El potencial de la célula es la suma de los potenciales de sus dos electrodos.

Por **ejemplo**, sea la célula



Podemos considerar el potencial de la célula $E^\circ = 1,24 \text{ V}$ como la suma de dos contribuciones, una desde el electrodo de plata, cátodo, y otra desde el electrodo de hierro, ánodo. Estas contribuciones individuales, al potencial de la célula son llamados **potenciales de electrodo**. Si la célula está preparada en su estado estándar, son llamados **potenciales de electrodo estándar**.

Hemos visto que el **estado estándar** de los elementos químicos, sólidos y gases, son sus formas puras a la presión de 1 bar y el de un ion en disolución es aquel en el cual la concentración es de 1 M. Por lo que "el potencial de electrodo estándar es aquel en que la concentración de cada ion es de 1 mol/L y la presión de todos los gases están a 1 bar".

El potencial estándar de una célula es la suma de sus dos potenciales de electrodo estándar: $E^\circ = (E^\circ)_{\text{cátodo}} + (E^\circ)_{\text{ánodo}}$.

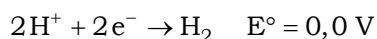
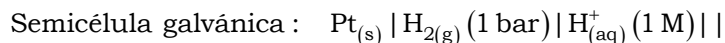
El electrodo de hidrógeno estándar o electrodo de referencia.

Un voltímetro situado entre los dos electrodos de una célula galvánica mide el potencial de la célula promedio, y no las contribuciones individuales al potencial del cátodo y del ánodo.

Si por acuerdo asignamos un potencial de electrodo cero, $E^\circ=0$, a un par redox determinado, llamado par redox de referencia, entonces el potencial de la célula lo podemos atribuir enteramente al segundo par redox. En otras palabras, el potencial estándar del último electrodo será igual al potencial de la célula.

El par redox de referencia que se toma es el electrodo de hidrógeno estándar:

El electrodo de hidrógeno estándar tiene el par redox $H^+/H_{2(g)}$ en sus estados estándar, es decir, los iones $H^+_{(aq)}$ en disolución acuosa a la concentración 1 mol/L ($pH=0$) y el gas $H_{2(g)}$ a la presión de 1 bar, en presencia de Pt. Siendo la semirreacción de reducción



Medida de potenciales de electrodo estándar: Para medir el **potencial de electrodo estándar** del par redox **Zn^{2+}/Zn** , usamos un voltímetro para medir el potencial de la célula en la cual el electrodo de hidrógeno estándar esté en contacto con un electrodo de cinc.

Cuando se realiza experimentalmente, observamos que **el electrodo de hidrógeno es el cátodo y el electrodo de cinc es el ánodo**. Por lo que el diagrama de la célula y el potencial de la célula

Célula galvánica : $\text{Zn}_{(s)} | \text{Zn}_{(aq)}^{2+} (1 \text{ M}) || \text{H}_{(aq)}^+ (1 \text{ M}) | \text{H}_{2(g)} (1 \text{ bar}) | \text{Pt}_{(s)}$ $E^\circ = 0,76 \text{ V}$

Reacción en el ánodo : $\text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}_{(aq)}^{2+} + 2e^-$ $(E^\circ)_{\text{ánodo}}$

Reacción en el cátodo : $\text{H}_{(aq)}^+ + 1e^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_{2(g)}$ $(E^\circ)_{\text{cátodo}} = 0 \text{ V}$

Reacción de la célula : $\text{Zn}_{(s)} + 2\text{H}_{(aq)}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}_{(aq)}^{2+} + \text{H}_{2(g)}$ $E^\circ = (E^\circ)_{\text{cátodo}} + (E^\circ)_{\text{ánodo}}$

$$\begin{cases} E^\circ = 0,76 \text{ V} = 0 \text{ V} + (E^\circ)_{\text{ánodo}} \\ (E^\circ)_{\text{ánodo}} = E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = 0,76 \text{ V} \end{cases}$$

De la observación experimental, de que el electrodo de hidrógeno estándar es el cátodo, donde se produce la reducción, cuando está acoplado al electrodo de cinc, sacamos dos conclusiones:

1. El par redox H^+/H_2 tiene una tendencia mayor a la reducción que el par redox Zn^{2+}/Zn cuando están acoplados.
2. El Zn es un agente más reductor que el hidrógeno; o, por el contrario, el ion H^+ es un agente más oxidante que el ion Zn^{2+} .

Para medir el **potencial de electrodo estándar** del par redox **Cu^{2+}/Cu** , el diagrama de la célula y el potencial de la célula:

Célula galvánica : $\text{Pt}_{(s)} | \text{H}_{2(g)} (1 \text{ bar}) | \text{H}_{(aq)}^+ (1 \text{ M}) || \text{Cu}_{(aq)}^{2+} (1 \text{ M}) | \text{Cu}_{(s)}$ $E^\circ = 0,34 \text{ V}$

Reacción en el ánodo : $\text{H}_{2(g)} \rightarrow 2\text{H}_{(aq)}^+ + 2e^-$ $(E^\circ)_{\text{ánodo}} = 0 \text{ V}$

Reacción en el cátodo : $\text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$ $(E^\circ)_{\text{cátodo}} = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$

Reacción de la célula : $\text{H}_{2(g)} + \text{Cu}_{(aq)}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{H}_{(aq)}^+ + \text{Cu}_{(s)}$ $E^\circ = (E^\circ)_{\text{cátodo}} + (E^\circ)_{\text{ánodo}}$

$$\begin{cases} E^\circ = 0,34 \text{ V} = (E^\circ)_{\text{cátodo}} + (E^\circ)_{\text{ánodo}} = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + 0 \text{ V} \\ E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V} \end{cases}$$

Como el electrodo Cu^{2+}/Cu es el cátodo, podemos decir que

1. El par redox Cu^{2+}/Cu tiene una tendencia mayor a la reducción que el par H^+/H_2 .
2. El hidrógeno es un agente reductor más fuerte que el cobre; por el contrario, un ion cobre (II) es un agente oxidante más fuerte que un ion hidrógeno.

Debido a que el cinc es un agente reductor más fuerte que el hidrógeno, y el hidrógeno es un agente reductor más fuerte que el cobre, podemos predecir que el cinc es un agente reductor más fuerte que el cobre. Por tanto, cuando la concentración de las dos especies iónicas, $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ y $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$, son de 1 mol/L, la dirección espontánea de la reacción entre el cinc y el cobre es la siguiente $\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}_{(aq)}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}_{(aq)}^{2+} + \text{Cu}_{(s)}$ y no la inversa.

Medida de potenciales de célula estándar:

También podemos predecir el potencial estándar de la siguiente célula galvánica, usando los dos potenciales de electrodo estándar individuales

Célula galvánica : $\text{Zn}_{(s)} | \text{Zn}_{(aq)}^{2+} (1 \text{ M}) || \text{Cu}_{(aq)}^{2+} (1 \text{ M}) | \text{Cu}_{(s)}$

Reacción en el ánodo : $\text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}_{(aq)}^{2+} + 2e^-$ $(E^\circ)_{\text{ánodo}} = E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = 0,76 \text{ V}$

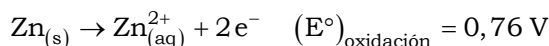
Reacción en el cátodo : $\text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$ $(E^\circ)_{\text{cátodo}} = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$

Reacción de la pila : $\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}_{(aq)}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}_{(aq)}^{2+} + \text{Cu}_{(s)}$ $E^\circ = (E^\circ)_{\text{cátodo}} + (E^\circ)_{\text{ánodo}} = 1,10 \text{ V}$

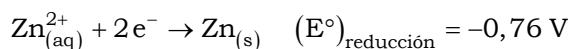
Potenciales de oxidación y de reducción:

Hemos determinado que el potencial de la célula galvánica, en las condiciones estándar, es de 1,10 V: $\text{Zn}_{(s)} | \text{Zn}_{(aq)}^{2+} (1 \text{ M}) || \text{Cu}_{(aq)}^{2+} (1 \text{ M}) | \text{Cu}_{(s)}$. De los cuales 0,76 V se deben a la oxidación en el ánodo, del par redox Zn^{2+}/Zn , y 0,34 V a la reducción en el cátodo, del par redox Cu^{2+}/Cu .

Por lo que el potencial de oxidación estándar del cinc en el par Zn^{2+}/Zn es igual



Por tanto la semirreacción inversa de la oxidación es la reducción, y el potencial de reducción estándar será el inverso:



Por convenio, para tener una tabla comparativa de los potenciales de electrodo se expresan como **potenciales de reducción**. En la tabla se representan los potenciales de reducción en las condiciones estándar (25°C y 1 bar) para los gases y para los iones la concentración de 1 mol/L.

Tabla de potenciales de reducción estándar a 25°C (semirreacciones de reducción)

Agente oxidante		Agente reductor	$(E^{\circ})_{\text{reducción}} \text{ (V)}$
Oxidante fuerte			
F_2	+ 2e ⁻ →	2 F ⁻	+ 2,87
Au^+	+ 1e ⁻ →	Au	+ 1,69
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ (\text{SO}_4)^{2-}$	+ 2e ⁻ →	$\text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	+ 1,69
Ce^{4+}	+ 1e ⁻ →	Ce^{3+}	+ 1,61
$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+$	+ 5e ⁻ →	$\text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	+ 1,51
$\text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+$	+ 2e ⁻ →	$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+ 1,46
Au^{3+}	+ 3e ⁻ →	Au	+ 1,42
Cl_2	+ 2e ⁻ →	2 Cl ⁻	+ 1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	+ 6e ⁻ →	$2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	+ 1,33
$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+$	+ 4e ⁻ →	2 H ₂ O	+ 1,23 y + 0,81 a pH = 7
Br_2	+ 2e ⁻ →	2 Br ⁻	+ 1,09
$\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+$	+ 3e ⁻ →	$\text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+ 0,96
Hg^{2+}	+ 2e ⁻ →	Hg	+ 0,85
$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+$	+ 2e ⁻ →	H ₂ O	+ 0,816 a pH = 7
Ag^+	+ 1e ⁻ →	Ag	+ 0,80
Fe^{3+}	+ 1e ⁻ →	Fe^{2+}	+ 0,77
$\text{I}_2(\text{aq})$	+ 2e ⁻ →	2 I ⁻	+ 0,62
$\text{I}_2(\text{s})$	+ 2e ⁻ →	2 I ⁻	+ 0,54
$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	+ 4e ⁻ →	4 HO ⁻	+ 0,40 y + 0,81 a pH = 7
Cu^{2+}	+ 2e ⁻ →	Cu	+ 0,34
AgCl	+ 1e ⁻ →	$\text{Ag} + \text{Cl}^-$	+ 0,22
2 H⁺	+ 2e⁻ →	H₂	0 (por definición)
Fe^{3+}	+ 3e ⁻ →	Fe	- 0,04
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 2e ⁻ →	$\text{HO}_2^- + \text{HO}^-$	- 0,08
Pb^{2+}	+ 2e ⁻ →	Pb	- 0,13
Sn^{2+}	+ 2e ⁻ →	Sn	- 0,14
Ni^{2+}	+ 2e ⁻ →	Ni	- 0,23
PbSO_4	+ 2e ⁻ →	$\text{Pb} + (\text{SO}_4)^{2-}$	- 0,36
Cd^{2+}	+ 2e ⁻ →	Cd	- 0,40
Fe^{2+}	+ 2e ⁻ →	Fe	- 0,44
Cr^{3+}	+ 3e ⁻ →	Cr	- 0,74
Zn^{2+}	+ 2e ⁻ →	Zn	- 0,76
2 H ₂ O	+ 2e ⁻ →	$\text{H}_2 + 2 \text{HO}^-$	- 0,83 y - 0,42 a pH = 7
Al^{3+}	+ 3e ⁻ →	Al	- 1,66
Mg^{2+}	+ 2e ⁻ →	Mg	- 2,36
Na^+	+ 1e ⁻ →	Na	- 2,71
K^+	+ 1e ⁻ →	K	- 2,92
Li^+	+ 1e ⁻ →	Li	- 3,04
		Reductor fuerte	

Fuerza oxidante y reductora:

El par redox Cu^{2+}/Cu tiene un potencial de reducción de +0,34 V y el del par redox Zn^{2+}/Zn de -0,76 V. Por lo que el ion Cu^{2+} puede oxidar al Zn metálico. Analizando la tabla de potenciales de reducción podemos decir que *“mientras mayor sea el potencial de reducción estándar de un par, mayor es la fuerza oxidante de la especie oxidada del par”*. Y *“mientras más bajo sea el potencial de reducción estándar, mayor es la fuerza reductora de la especie reducida en el par”*.

La **tabla** anterior se le conoce como la **serie electroquímica** y se interpreta de la siguiente manera: *“La especie oxidada en un par redox, tiene tendencia a oxidar al miembro reducido de*

cualquier par que esté por debajo en la serie, ya que la energía libre para esa determinada reacción es negativa y la reacción será espontánea".

La ecuación de Nernst.-

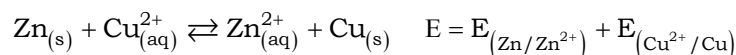
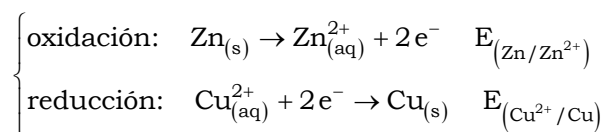
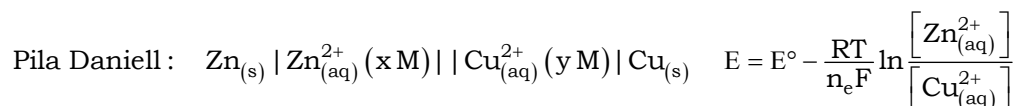
Se determina experimentalmente que **los potenciales de las células galvánicas** dependen de la **temperatura**, de la **concentración** de las especies disueltas y de la **presión parcial** de los gases. La ecuación que relaciona todos estos parámetros es la ecuación de Nernst, que parte de la expresión termoquímica que relaciona la energía libre de Gibbs con la fuerza electromotriz o potencial de la célula galvánica

$$a A_{(aq)} + b B_{(aq)} \rightleftharpoons c C_{(g)} + d D_{(aq)} \quad \Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{p_C^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta G = -W'_{por} = -Q \times \Delta V = -Q \times E = -n_e F E \\ \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \\ -n_e F E = -n_e F E^\circ + RT \ln Q \end{array} \right\} \quad E = E^\circ - \frac{RT}{n_e F} \ln Q = E^\circ - \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{p_C^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{n_e F} \ln Q = E^\circ - \frac{8,314 \frac{J}{mol \cdot K} \times 298,15 K}{n_e \times 96485 \frac{C}{mol}} \ln Q = E^\circ - \frac{0,02569 V}{n_e} \ln Q = E^\circ - \frac{0,05916 V}{n_e} \log Q$$

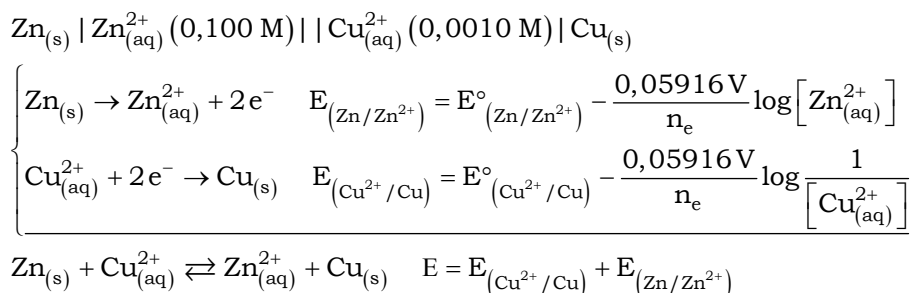
Por ejemplo, considera la célula galvánica de la pila Daniell en las **condiciones no estándar**:



$$\left\{ \begin{array}{l} E = E_{(Zn/Zn^{2+})} + E_{(Cu^{2+}/Cu)} = E^\circ_{(Zn/Zn^{2+})} + E^\circ_{(Cu^{2+}/Cu)} - \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{[Zn_{(aq)}^{2+}]}{[Cu_{(aq)}^{2+}]} \\ E = E^\circ_{(Zn/Zn^{2+})} - \frac{RT}{n_e F} \ln [Zn_{(aq)}^{2+}] + E^\circ_{(Cu^{2+}/Cu)} - \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{1}{[Cu_{(aq)}^{2+}]} \\ \left\{ \begin{array}{l} E_{(Zn/Zn^{2+})} = E^\circ_{(Zn/Zn^{2+})} - \frac{RT}{n_e F} \ln [Zn_{(aq)}^{2+}] \\ E_{(Cu^{2+}/Cu)} = E^\circ_{(Cu^{2+}/Cu)} - \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{1}{[Cu_{(aq)}^{2+}]} \end{array} \right\} \quad E = E_{(Zn/Zn^{2+})} + E_{(Cu^{2+}/Cu)} \end{array} \right.$$

Ejemplos de aplicación de la ecuación de Nernst:

1º) Calcula el potencial de célula de la pila Daniell, a 25°C, si la concentración de los iones cinc es de 0,10 mol/L y la concentración de los iones cobre (II) es de 0,0010 mol/L.



$$\left. \begin{aligned} E_{(Zn/Zn^{2+})} &= 0,76 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log 0,1 = 0,79 \text{ V} \\ E_{(Cu^{2+}/Cu)} &= 0,34 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{0,0010} = 0,25 \text{ V} \end{aligned} \right\} E = E_{(Cu^{2+}/Cu)} + E_{(Zn/Zn^{2+})} = 1,04 \text{ V}$$

2º) Determinar la concentración de un ion en una disolución a partir del potencial o f.e.m. de la célula galvánica. Calcula la concentración de ion cobre (II) en la siguiente célula galvánica. Datos: $E^{\circ} (Ag^+/Ag) = 0,80 \text{ V}$; $E^{\circ} (Cu^{2+}/Cu) = 0,34 \text{ V}$; $K_s(AgCl) = 1,8 \cdot 10^{-10}$.

Célula galvánica: $Ag_{(s)} | AgCl_{(s)} | Cl_{(aq)}^{-} (1M) || Cu_{(aq)}^{2+} (c ?) | Cu_{(s)}$ $E = 0,070 \text{ V}$

ánodo: $2 Ag_{(s)} + 2 Cl_{(aq)}^{-} \rightleftharpoons 2 AgCl_{(s)} + 2 e^{-}$

$$\left\{ \begin{aligned} AgCl_{(s)} &\rightleftharpoons Ag_{(aq)}^{+} + Cl_{(aq)}^{-} & K_{PS} &= [Ag_{(aq)}^{+}][Cl_{(aq)}^{-}] = [Ag_{(aq)}^{+}] \times 1 \text{ M} \\ 2 Ag_{(s)} &\rightarrow 2 Ag_{(aq)}^{+} + 2 e^{-} & E_{(Ag/Ag^{+})} &= E^{\circ}_{(Ag/Ag^{+})} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log [Ag_{(aq)}^{+}]^2 \end{aligned} \right.$$

cátodo: $Cu^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow Cu_{(s)}$ $E_{(Cu^{2+}/Cu)} = E^{\circ}_{(Cu^{2+}/Cu)} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{[Cu_{(aq)}^{2+}]}$

$2 Ag_{(s)} + Cu_{(aq)}^{2+} \rightleftharpoons 2 Ag_{(aq)}^{+} + Cu_{(s)}$ $E = 0,070 \text{ V} = E_{(Cu^{2+}/Cu)} + E_{(Ag/Ag^{+})}$

$$\left\{ \begin{aligned} E_{(Ag/Ag^{+})} &= E^{\circ}_{(Ag/Ag^{+})} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log [Ag_{(aq)}^{+}]^2 \\ E_{(Ag/Ag^{+})} &= -0,8 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \left(\frac{K_{ps}}{[Cl^{-}]} \right)^2 = -0,22 \text{ V} \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} E_{(Cu^{2+}/Cu)} &= 0,070 \text{ V} - E_{(Ag/Ag^{+})} = 0,070 \text{ V} + 0,22 \text{ V} = 0,29 \text{ V} \\ 0,29 \text{ V} &= 0,34 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{[Cu_{(aq)}^{2+}]} \end{aligned} \right\} [Cu^{2+}] = 0,020 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

3º) Determinar el potencial de una batería de coche: La concentración de ácido sulfúrico es 0,50 M, el producto de solubilidad del sulfato de plomo es $1,3 \times 10^{-8}$ y los potenciales $E^{\circ} (Pb^{2+}/Pb) = -0,126 \text{ V}$ y $E^{\circ} (PbO_2/Pb^{2+}) = 1,46 \text{ V}$.

Pila: $Pb_{(s)} | PbSO_{4(s)}, H_2SO_{4(aq)} (0,5 \text{ M}) | PbO_{2(s)}$

ánodo: $\left\{ \begin{aligned} Pb_{(s)} &\rightarrow Pb_{(aq)}^{2+} + 2 e^{-} \\ Pb_{(s)} + SO_{4(aq)}^{2-} &\rightarrow PbSO_{4(s)} + 2 e^{-} \end{aligned} \right\} E_{(Pb/Pb^{2+})} = 0,350 \text{ V}$

cátodo: $\left\{ \begin{aligned} PbO_{2(s)} + 4 H_{(aq)}^{+} + 2 e^{-} &\rightarrow Pb^{2+} + 2 H_2O \\ PbO_{2(s)} + SO_{4(aq)}^{2-} + 4 H_{(aq)}^{+} + 2 e^{-} &\rightarrow PbSO_{4(s)} + 2 H_2O \end{aligned} \right\} E_{(PbO_2/Pb^{2+})} = 1,68 \text{ V}$

$$\left\{ \begin{aligned} E_{(Pb/Pb^{2+})} &= 0,126 - \frac{0,05916}{2} \log [Pb^{2+}] = 0,126 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{K_s}{[SO_4^{2-}]} = 0,350 \text{ V} \\ E_{(PbO_2/Pb^{2+})} &= 1,46 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{[Pb^{2+}]}{[H^+]^4} = 1,46 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{K_s}{[SO_4^{2-}][H^+]^4} = 1,68 \text{ V} \end{aligned} \right.$$

$Pb_{(s)} + PbO_{2(s)} + 2 SO_{4(aq)}^{2-} + 4 H_{(aq)}^{+} \rightleftharpoons 2 PbSO_{4(s)} + 2 H_2O$ $E = E_{(PbO_2/Pb^{2+})} + E_{(Pb/Pb^{2+})} = 2,03 \text{ V}$

Potenciales de célula y constante de equilibrio.-

Los potenciales de reducción estándar se pueden usar para calcular la constante de equilibrio de toda reacción que puede expresarse como la suma de una semirreacción de reducción y una semirreacción de oxidación. En el tema de termoquímica analizamos la relación entre la energía libre estándar de una reacción y la constante de equilibrio de la reacción:

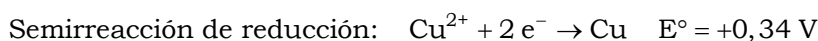
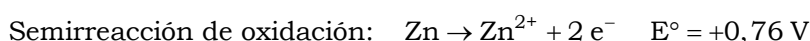
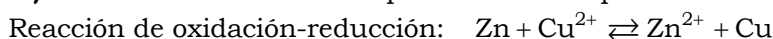
$$a A_{(aq)} + b B_{(aq)} \rightleftharpoons c C_{(g)} + d D_{(aq)} \quad \Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{p_C^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

$$\text{Equilibrio: } \Delta_r G = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta G = 0 = -n_e F E \\ E = 0 \\ \Delta_r G^\circ = -n_e F E^\circ = -RT \ln K_{eq} \end{array} \right\} \quad \left\{ K_{eq} = \frac{p_C^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b} \right.$$

$$E^\circ = \frac{RT}{n_e F} \ln K_{eq} \quad \left\{ \begin{array}{l} E^\circ = \frac{0,02569 \text{ V}}{n_e} \ln K_{eq} \\ E^\circ = \frac{0,05916 \text{ V}}{n_e} \log K_{eq} \end{array} \right\} \quad K_{eq} = e^{\left(\frac{n_e E^\circ}{0,02569 \text{ V}}\right)} = 10^{\left(\frac{n_e E^\circ}{0,05916 \text{ V}}\right)}$$

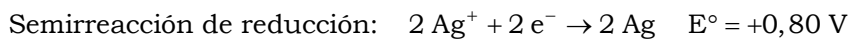
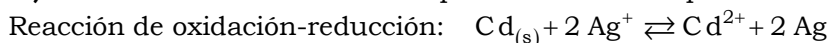
Ejemplos de cálculo de la constante de equilibrio:

1º) Calcula la constante de equilibrio a la temperatura de 25°C de la siguiente reacción



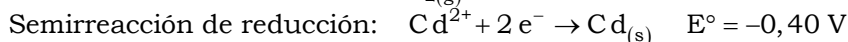
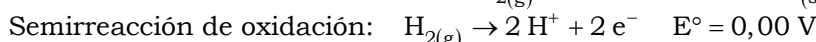
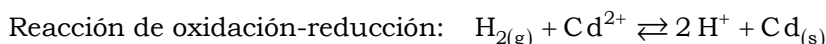
$$\text{Equilibrio: } \Delta_r G = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} E = 0 \\ E^\circ = 0,34 \text{ V} + 0,76 \text{ V} = 1,10 \text{ V} \\ \Delta_r G^\circ = -n_e F E^\circ = -RT \ln K_{eq} \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{l} \ln K_{eq} = \frac{n_e F E^\circ}{RT} = \frac{2 \times 1,10 \text{ V}}{0,02569 \text{ V}} = 85,6 \\ K_{eq} = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 1,55 \cdot 10^{37} \end{array} \right.$$

2º) Calcula la constante de equilibrio a la temperatura de 25°C de la siguiente reacción



$$\text{Equilibrio: } \Delta_r G = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} E = 0 \\ E^\circ = 0,80 \text{ V} + 0,40 \text{ V} = 1,20 \text{ V} \end{array} \right\} \quad K_{eq} = 10^{\left(\frac{n_e E^\circ}{0,05916 \text{ V}}\right)} = 10^{\left(\frac{2 \times 1,20 \text{ V}}{0,05916 \text{ V}}\right)} = 3,7 \cdot 10^{40}$$

3º) Determina si la reacción siguiente $H_{2(g)} + Cd^{2+} \rightleftharpoons 2 H^+ + Cd_{(s)}$ es espontánea en las condiciones estándar, es decir, con las concentraciones de los iones 1 M y la presión del hidrógeno a 1 bar. Posteriormente determina a qué valor de pH estará la reacción en equilibrio si las concentraciones de todos los demás se mantienen a 1 M y la presión de hidrógeno a 1 bar.



$$\text{Espontánea: } \Delta_r G^\circ = -n_e F E^\circ < 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} E^\circ > 0 \\ E^\circ = 0,00 \text{ V} - 0,40 \text{ V} = -0,40 \text{ V} \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta_r G^\circ > 0 \\ \text{Es espontánea la inversa.} \end{array} \right.$$

$$\text{Equilibrio: } \Delta_r G = 0 = -n_e F E = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} E = 0 = -0,40 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \frac{[H^+]^2}{p_{H_2} \times [Cd^{2+}]} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 0,40 \text{ V} = -\frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log [H^+]^2 = -0,05916 \text{ V} \log [H^+] = 0,05916 \text{ V} \times \text{pH} \\ \text{pH} = 6,8 \end{array} \right.$$

Electrólisis.-

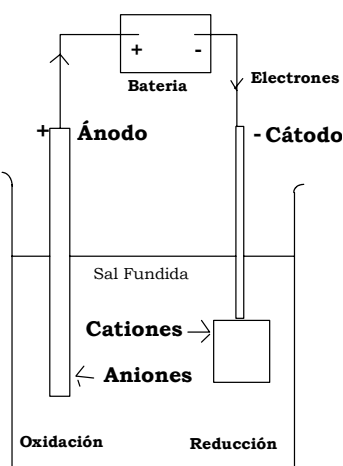
Ahora vamos a analizar las **reacciones redox no espontáneas**, porque tienen una energía libre de Gibbs positiva, y por tanto necesitan que se realice un trabajo sobre ellas para que se formen los productos.

Se llama *electrólisis* el proceso de realizar un trabajo, por el paso de una corriente eléctrica a través de una disolución, para que se realice una reacción química en la dirección no espontánea.

Este proceso se lleva a efecto en una célula electroquímica actuando como una **célula electrolítica**. Los análisis de las células galvánicas también se aplican a las células electrolíticas, aunque hay tres diferencias importantes:

- 1) En la célula electrolítica los dos electrodos se encuentran en el mismo recipiente.
- 2) Una célula electrolítica tiene un único electrolito.
- 3) Las condiciones, usualmente, están muy alejadas de las condiciones estándar: las presiones de los gases raramente están próximas a 1 atm y las concentraciones de los iones no se encuentran a 1 mol/L.

Un diagrama esquemático de una célula electrolítica es el de la producción comercial del magnesio metálico (el proceso Dow): $\text{MgCl}_{2(l)} \rightarrow \text{Mg}_{(l)}^{2+} + 2 \text{Cl}_{(l)}^{-} \rightleftharpoons \text{Mg}_{(l)} + \text{Cl}_{2(g)}$.



Características de la célula electrolítica:

- Hay dos electrodos sumergidos en la sal MgCl_2 fundida a 710°C .
- Los electrodos se unen a una batería, o célula galvánica, que es la fuente de la corriente.
- El electrodo que está unido al terminal negativo de la batería se llama cátodo y el que está unido al terminal positivo de la batería se llama ánodo.
- La corriente eléctrica entra en la célula electrolítica por el cátodo.
- Los electrones viajan, a través del alambre externo, desde el ánodo al cátodo.
- Los **aniones** se mueven a través del electrolito **hacia el ánodo**.
- Los **cationes** se mueven a través del electrolito **hacia el cátodo**.
- La **oxidación** $2 \text{Cl}_{(l)}^{-} \rightarrow \text{Cl}_{2(g)} + 2 e^{-}$ tiene lugar en el **ánodo**.
- La **reducción** $\text{Mg}_{(l)}^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow \text{Mg}_{(l)}$ en el **cátodo**.
- La corriente suministrada por la batería a una célula electrolítica fuerza el flujo de electrones en una dirección. El ánodo de una célula galvánica o batería es la fuente de electrones que entra en la célula electrolítica y provoca la reducción en el cátodo de la célula electrolítica.
- El cátodo de la célula galvánica o batería necesita electrones y los adquiere de la célula electrolítica, por eso causa la oxidación que ocurre en el ánodo de la célula electrolítica.

Leyes de Faraday.-

Ahora vamos a analizar la cantidad de sustancia que se puede electrolizar por una cantidad determinada de electricidad.

Existe una relación definida entre la cantidad de electricidad que pasa por una cuba electrolítica y la cantidad de productos que se obtienen en los electrodos. Esta relación viene dada por las leyes de Faraday:

- 1) La masa de sustancia que reacciona en el electrodo es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que pasa por él: $m \propto Q = i \times t$.
- 2) Las masas de diferentes sustancias, que reaccionan en el electrodo, por el paso de la misma cantidad de electricidad, son directamente proporcionales a sus masas equivalentes.

$$\frac{m_{\text{eq}}}{96.485 \text{ C}} = \frac{m}{I \times t} \quad \left\{ \begin{array}{l} m = m_{\text{eq}} \times \frac{I \times t}{96.485 \text{ C}} \end{array} \right.$$

La masa equivalente o equivalente químico de una especie en una determinada reacción redox es la cantidad en gramos que *gana o pierde 1 mol de electrones*, luego **$m_{\text{eq}} = 1 \text{ mol electrones}$** (**$1e^- \times N_A = 96.485 \text{ C mol}^{-1}$**).

La masa equivalente de cualquier sustancia es la masa que reacciona en un electrodo cuando pasa una corriente eléctrica de un Faraday. Por ejemplo, en la obtención del aluminio a partir del óxido de aluminio fundido: **$\text{Al}^{3+}_{(l)} + 3e^- \rightarrow \text{Al}_{(l)}$** , para obtener 1 mol de aluminio metálico han de pasar por el electrodo 3 mol de electrones que son 3·F de electricidad. Luego la relación será:

$$\text{Al}^{3+}_{(l)} + 3e^- \rightarrow \text{Al}_{(l)} \quad \left\{ \begin{array}{l} n_{e^-} = 1 \text{ mol} \\ n_{\text{Al}} = \frac{1}{3} \times n_{e^-} = \frac{1}{3} \text{ mol} \end{array} \right. \quad m_{\text{eq(Al)}} = \frac{1}{3} \text{ mol}_{(\text{Al})} \times Pa_{(\text{Al})} = \frac{1}{3} \text{ mol} \times 27 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 9 \text{ g}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{e^-} = \frac{I \times t}{96.485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \\ n_{\text{Al}} = \frac{1}{3} \times n_{e^-} = \frac{1}{3} \times \frac{I \times t}{96.485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} m_{(\text{Al})} = n_{\text{Al}} \times Pa_{(\text{Al})} = \frac{1}{3} \times \frac{I \times t}{96.485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \times 27 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ m_{(\text{Al})} = 9 \text{ g} \times \frac{I \times t}{96.485 \text{ C}} \end{array} \right.$$

La versión moderna de las leyes de Faraday se expresa como **Ley de Faraday** de la electrólisis: "La cantidad de sustancia de producto formado por una corriente eléctrica es equivalente químicamente a la cantidad de electrones suministrados".

Ejemplo de problema de aplicación de la ley de Faraday:

1º) El aluminio se produce por electrólisis de su óxido Al_2O_3 que se disuelve en un criolito fundido, Na_3AlF_6 . Calcula la masa de aluminio que se puede producir en un día en una célula electrolytica operando continuamente a una intensidad de 100.000 A.

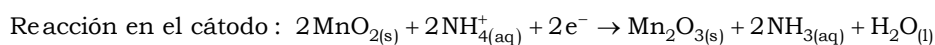
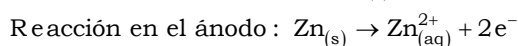
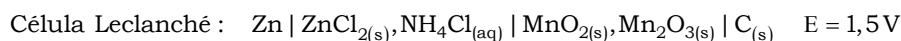
La reducción del ion aluminio en el cátodo: $\text{Al}^{3+}_{(l)} + 3e^- \rightarrow \text{Al}_{(l)}$

$$m_{\text{eq(Al)}} = \frac{1}{3} \text{ mol}_{(\text{Al})} \times Pa_{(\text{Al})} = \frac{1}{3} \text{ mol}_{(\text{Al})} \times 27 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 9 \text{ g}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{e^-} = \frac{I \times t}{96.485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} = \frac{5,0 \cdot 10^4 \text{ A} \times 86.400 \text{ s}}{96.485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \\ n_{e^-} = 44.773,8 \text{ mol} \\ n_{\text{Al}} = \frac{n_{e^-}}{3} = \frac{44.773,8 \text{ mol}}{3} = 14.924,6 \text{ mol} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} m_{(\text{Al})} = n_{\text{Al}} \times Pa_{(\text{Al})} = 14.924,6 \text{ mol} \times 27 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ m_{(\text{Al})} = 402.964,2 \text{ g} \end{array} \right.$$

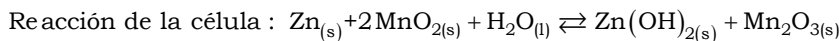
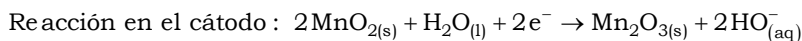
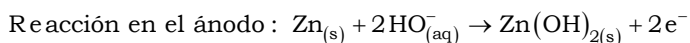
Baterías primarias o desechables:

La **célula Leclanché**, llamada pila seca cinc-carbón, aunque no está realmente seca ya que su electrolito es un polvo húmedo que contiene una mezcla de ZnCl_2 y NH_4Cl :

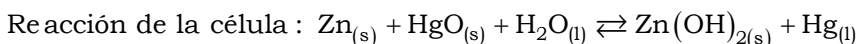
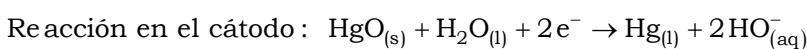
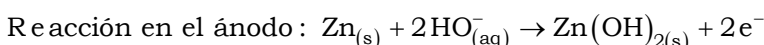
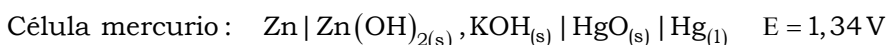


La desventaja de la pila Leclanché es el cambio de la concentración con el tiempo que hace que el voltaje de la pila baje con el uso.

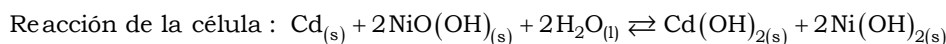
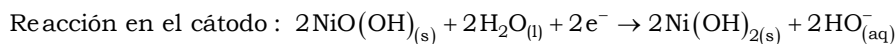
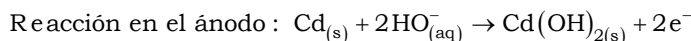
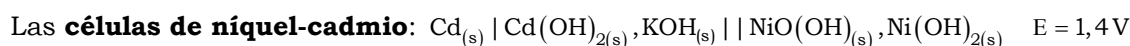
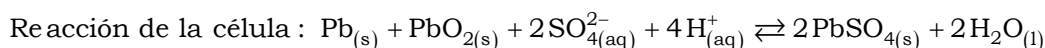
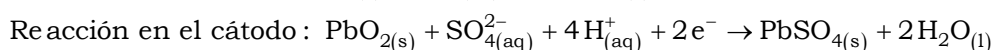
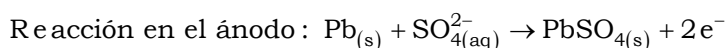
La **célula alcalina** tiene la ventaja de que la sal NH_4Cl , que es ácida, se sustituye por el KOH por lo que no intervienen especies disueltas y permite que el voltaje permanezca constante durante su uso



Las **células de cinc-óxido de mercurio**, que son las conocidas como pilas de botón. El ánodo está constituido por una amalgama (aleación de mercurio con otro metal) de cinc y el cátodo es de acero en contacto con HgO . El electrolito lleva un 45% de KOH

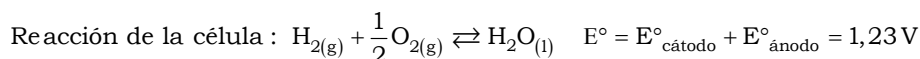
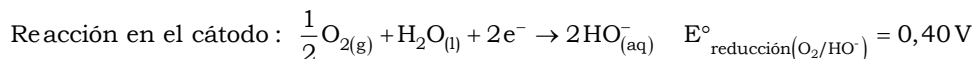
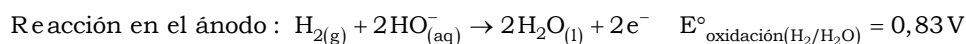


Baterías secundarias o recargables:

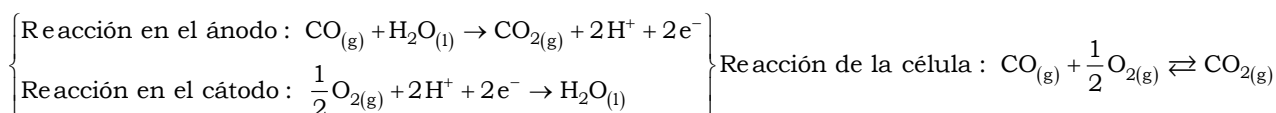


Células de combustible:

Una batería es un sistema cerrado que entrega energía eléctrica por reacciones electroquímicas. Como las sustancias químicas inicialmente presentes se van consumiendo, la batería se va descargando y debe recargarse. Por el contrario, una célula de combustible está hecha para una operación continua, añadiendo los reactivos (combustibles o fuel) y sacando los productos continuamente. Se transforma energía química en energía eléctrica. Los dos gases se introducen separadamente, los electrodos son de grafito, el electrolito que transporta la carga a través de la célula y los iones disueltos en él participan en las semirreacciones en cada electrodo. Las soluciones ácidas presentan problemas de corrosión por lo que son preferibles las disoluciones alcalinas (1 M de NaOH)



Otra célula de combustible emplea el CO y el O_2 . El CO se obtiene por reacción del gas natural (principalmente metano) con el agua gas a unos $500 \text{ }^\circ\text{C}$.



Problemas de "Reacciones de transferencia de electrones":

Datos: $q_e = 1,6 \times 10^{-19} \text{C}$; $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$; $1 \text{ F} = 96.485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

1) Ajusta las siguientes reacciones: **i)** en medio ácido: a) $\text{Zn} + (\text{NO}_3)^{-1} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + (\text{NH}_4)^{+}$; b) $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; c) $\text{HMnO}_4 + \text{AsH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$; d) $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{PbSO}_4$. **ii)** en medio básico: a) $\text{ClO}^{-} + \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Cl}^{-} + (\text{FeO}_4)^{-}$; b) $\text{ClO}_2 \rightleftharpoons (\text{ClO}_2)^{-1} + \text{ClO}_3^{-}$; c) $(\text{SO}_3)^{-2} + (\text{MnO}_4)^{-1} \rightleftharpoons (\text{SO}_4)^{-2} + \text{MnO}_2$; d) $\text{CH}_3\text{OH} + (\text{MnO}_4)^{-1} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + (\text{MnO}_4)^{-2}$

2) Al reaccionar 100 g de bromuro de potasio con exceso de ácido sulfúrico concentrado, se obtienen dibromo líquido, dióxido de azufre, sulfato de potasio y agua. Calcula: a) la masa equivalente, para esta reacción, del ácido sulfúrico y del bromo molecular; b) el volumen de bromo líquido que se obtendrá si la reacción transcurre al 100% de rendimiento. Datos: (H)=1; (S)=32; (O)=16; (Br)=80; (K) = 39; $d_{\text{Bromo}} = 2,8 \text{ g/mL}$. [a] 98 g y 80 g; b) 24 mL]

3) El agua oxigenada es un oxidante bastante fuerte, en medio ácido, reduciéndose a agua, y un reductor débil, también en medio ácido, oxidándose a dióxigeno. En medio ácido oxida al sulfuro de plomo (II) a sulfato de plomo (II), reduciéndose a agua; y en el mismo medio ácido, reduce al ion permanganato a ion manganeso (II). a) Escribe y ajusta las reacciones iónicas; b) calcula la masa equivalente del agua oxigenada en los dos casos. [b] 17 g]

4) Al oxidar 1,0 g de etanodiol con permanganato de potasio, en medio básico, se transforma en dióxido de carbono y el permanganato de potasio se transforma en manganato de potasio. Calcula: a) las masas equivalentes del etanodiol y del permanganato de potasio; b) el volumen de dióxido de carbono que se obtendrá en condiciones normales; c) los gramos de permanganato de potasio que habrán reaccionado. Datos: (Mn) = 55; (K) = 39; (O) = 16; (C) = 12; (H) = 1. [a] 0,62 g y 158 g; b) 0,72 L; c) 254,8 g]

5) Calcula el volumen de una disolución de ácido nítrico de concentración 0,050 mol/L que reaccionará con 0,3175 g de Cu, si el ácido nítrico se transforma en dióxido de nitrógeno y el cobre en ion cobre (II). [400 mL]

6) Una disolución de dicloruro de hierro reacciona con 20 mL de una disolución de dicromato de potasio, de concentración 0,20 mol/L, en medio de ácido clorhídrico. El catión hierro (II) se transforma a catión hierro (III), y el anión dicromato a catión cromo (III). Escribe las semirreacciones de oxidación y de reducción, la reacción iónica global y la reacción molecular. Calcula la masa de dicloruro de hierro (II) que ha reaccionado. Datos: (Fe) = 55,85; (Cl) = 35,45. [3,04 g]

7) Una muestra de 0,3355 g de un mineral de hierro, se disuelve en una disolución ácida, quedando todo el hierro en forma de catión hierro(II). A continuación se titula con una disolución de permanganato de potasio, de concentración 0,0215 mol/L, gastándose en la titulación 41,2 mL. En la titulación el catión hierro(II) se oxida a hierro(III) y el anión permanganato se reduce a catión manganeso(II). Calcula el porcentaje de hierro en la muestra mineral. Dato: (Fe) = 55,85. [73,7%]

8) En medio ácido y en las condiciones estándar el anión yoduro se oxida a diyodo por medio del tetraoxoarseniato(V) de hidrógeno, el cual se reduce a ácido dioxoarsénico(III). a) Demuestra que la reacción es espontánea; b) calcula la constante de equilibrio de la reacción; c) indica la influencia en el equilibrio de un aumento del pH. Datos: $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^{-}) = 0,54 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) = 0,56 \text{ V}$. [a] - 3,86 kJ/mol; b) 4,74; c) desplaza hacia la izquierda]

9) Queremos saber la pureza en nitrito de potasio de una muestra de 0,125 g. Para ello realizamos una titulación con permanganato de potasio. En primer lugar se disuelve la muestra en 100 mL de agua y se acidula con ácido sulfúrico. Luego se valora con una disolución de permanganato de potasio, de concentración 0,010 mol/L, y se gastan 50 mL hasta llegar al punto de equivalencia. Sabemos que el anión nitrito se ha transformado en anión nitrato y el anión permanganato en catión manganeso(II). a) Escribe la reacción redox ajustada; b) calcula la masa equivalente del nitrito de potasio en esta reacción; c) determina el porcentaje de nitrito de potasio en la muestra inicial. Datos: (K) = 39; (N) = 14; (O) = 16; (Mn) = 55. [b] 42,5 g; c) 85%]

10) La preparación industrial del diyodo se realiza a partir del anión yodato a través de dos procesos sucesivos. En el primero, el anión yodato, disuelto en agua, reacciona con dióxido de azufre, para reducirse a ion yoduro y el dióxido de azufre oxidarse a ion sulfato. En el segundo proceso, el ion yoduro formado se hace reaccionar con ion yodato para obtener el yodo. Se pide: a) escribir las reacciones ajustadas de los dos procesos; b) demostrar que ambas reacciones se hallan favorecidas termodinámicamente en condiciones estándar. Datos: $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^{-}) = 0,54 \text{ V}$; $E^\circ[(\text{IO}_3)^{-}/\text{I}_2] = 1,20 \text{ V}$; $E^\circ[(\text{IO}_3)^{-}/\text{I}^{-}] = 1,10 \text{ V}$; $E^\circ[(\text{SO}_4)^{-2}/\text{SO}_2] = 0,20 \text{ V}$. [b] - 521 kJ/mol y -318,44 kJ/mol]

11) Calcula los potenciales de reducción para las tres semirreacciones:

- a) $\text{AgI}_{(s)} + 1 e^- \rightarrow \text{Ag}_{(s)} + \text{I}^-$ si $[\text{I}^-] = 1\text{M}$; $K_s(\text{AgI}) = 8,5 \times 10^{-17}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80\text{V}$.
 b) $\text{PbSO}_{4(s)} + 2 e^- \rightarrow \text{Pb}_{(s)} + (\text{SO}_4)^{2-}$ si $[(\text{SO}_4)^{2-}] = 0,5\text{M}$; $K_s(\text{PbSO}_4) = 1,3 \times 10^{-8}$; $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,126\text{V}$.
 c) $\text{PbO}_{2(s)} + 4\text{H}^+ + (\text{SO}_4)^{2-} + 2 e^- \rightarrow \text{PbSO}_{4(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}$ si $[(\text{SO}_4)^{2-}] = 0,5\text{M}$; $K_s(\text{PbSO}_4) = 1,3 \times 10^{-8}$; $[\text{H}^+] = 1\text{M}$; $E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = 1,455\text{V}$. Datos: $E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,126 - (0,05916/2) \times \log(1/[\text{Pb}^{2+}])$; $E(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = 1,455 - (0,05916/2) \times \log([\text{Pb}^{2+}]/[\text{H}^+]^4)$. Resultados: [a] $-0,151\text{V}$; b) $-0,350\text{V}$; c) $1,679\text{V}$

12) Escribe las células galvánicas en las que las reacciones sean:

- a) $\text{Zn}_{(s)} + \text{CuSO}_{4(aq)} \rightleftharpoons \text{ZnSO}_{4(aq)} + \text{Cu}_{(s)}$;
 b) $\text{AgCl}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{HCl}_{(aq)} + \text{Ag}_{(s)}$;
 c) $\text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(l)}$. [Pt|H_{2(g)}|H⁺_(aq)||H_{2O(l)}|O_{2(g)}|Pt]

13) Sea la célula $-\text{Zn}|\text{ZnSO}_{4(aq)}(1\text{M})||\text{CuSO}_{4(aq)}(1\text{M})|\text{Cu}^+$. Calcula: a) la fem de la célula galvánica a 25°C; b) la función de Gibbs de la reacción; c) la constante de equilibrio una vez alcanzado éste. Datos: $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34\text{V}$. [a] $1,10\text{V}$; b) $-212,3\text{kJ/mol}$; c) $1,64 \times 10^{37}$

14) Calcula la constante de equilibrio de las reacciones: a) $\text{Sn}_{(s)} + \text{Sn}^{4+}_{(aq)} \rightleftharpoons 2\text{Sn}^{2+}_{(aq)}$; b) $\text{Sn}_{(s)} + 2\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{SnCl}_{2(aq)} + 2\text{Ag}_{(s)}$. [a] $6,4 \times 10^9$; b) $1,3 \times 10^{12}$

Datos: $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15\text{V}$; $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14\text{V}$; $E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0,224\text{V}$.

15) Calcula los potenciales de célula o fem de las siguientes células galvánicas:

- a) $\text{Ag}|\text{Ag}^+(0,05\text{M})||\text{Cu}^{2+}(0,2\text{M})|\text{Cu}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80\text{V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{V}$.
 b) $\text{Pb}|\text{PbSO}_4|(\text{SO}_4)^{2-}(0,05\text{M})||\text{Cl}^-(1\text{M})|\text{AgCl}|\text{Ag}$; $E^\circ(\text{PbSO}_4/\text{Pb}) = -0,356\text{V}$; $E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0,224\text{V}$
 c) $\text{Pt}|\text{H}_2(1\text{bar})|\text{CH}_3\text{COOH}(0,100\text{M}), \text{NaCH}_3\text{COO}(0,100\text{M})||\text{KCl}_{(\text{sat.})}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}$
 $E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg})(\text{KCl}_{(\text{sat.})}) = 0,24\text{V}$. [a] $-0,404\text{V}$; b) $+0,540\text{V}$; c) $+0,521\text{V}$

16) La siguiente célula galvánica $-\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}(1\text{M})||\text{H}^+(\text{xM})|\text{H}_2(1\text{bar})|\text{Pt}^+$, tiene una fem negativa de $-0,438\text{V}$. Calcula el pH de la disolución desconocida ácida. Dato: $E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0,224\text{V}$ [pH = 3,64]

17) Sea la siguiente pila: $\text{Zn}_{(s)}|\text{Zn}^{2+}_{(aq)}(0,200\text{M})||\text{Cu}^{2+}_{(aq)}(0,020\text{M})|\text{Cu}_{(s)}$. Calcula: a) el potencial o fem de la célula; b) la energía libre de la reacción; c) el valor de la constante de equilibrio; d) los potenciales de cada electrodo cuando se alcanza el equilibrio que es cuando se descarga de la célula, así como las concentraciones de los iones. Datos: $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{V}$. [a] $1,07\text{V}$; b) $-206,5\text{kJ/mol}$; c) $1,6 \cdot 10^{37}$; d) $\pm 0,779\text{V}$, $0,22\text{M}$, $1,5 \cdot 10^{-38}\text{M}$

18) Calcula las constantes de equilibrio, en las condiciones estándar, de las reacciones:

- a) $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$; $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51\text{V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{V}$
 b) $\text{Cd} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{H}_2$; $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40\text{V}$.
 c) $2\text{AgI} + \text{Zn} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{Zn}^{2+} + 2\text{I}^-$; $E^\circ(\text{AgI}/\text{Ag}) = -0,15\text{V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$.
 [a] $3,8 \cdot 10^{62}$; b) $3,4 \cdot 10^{13}$; c) $4,3 \cdot 10^{20}$

19) La célula galvánica $-\text{Ag}|\text{AgI}|\text{I}^-(0,10\text{M})||\text{KCl}_{(\text{sat.})}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}^+$, tiene un potencial de $+0,331\text{V}$. El potencial de electrodo del cátodo es de $0,2412\text{V}$. Calcula el producto de solubilidad del AgI. Dato: $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80\text{V}$. [9,1·10⁻¹⁷].

20) Calcula el valor de x: $-\text{Pb}_{(s)}|\text{Pb}^{2+}_{(aq)}(0,100\text{M})||\text{Pb}^{2+}_{(aq)}(\text{xM})|\text{Pb}_{(s)}$. La fem o potencial de la célula es $0,0089\text{V}$. Dato: $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,126\text{V}$. [0,200 M]

21) La siguiente célula $\text{Pt}|\text{H}_2(1\text{bar})|\text{NH}_4\text{Cl}(0,100\text{M})||\text{KCl}(1\text{M})|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}$. Tiene $0,582\text{V}$ de fem. Si el potencial del cátodo es de $0,2801\text{V}$, calcula la constante de basicidad del amoníaco. [1,6·10⁻⁵]

22) Una batería de coche se representa por $-\text{Pb}_{(s)}|\text{PbSO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4|\text{PbO}_{2(s)}^+$. Siendo las semirreacciones: $\text{Pb}_{(s)} + (\text{SO}_4)^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2 e^-$; $\text{PbO}_{2(s)} + (\text{SO}_4)^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{PbSO}_4$. La concentración de ácido sulfúrico es $0,50\text{M}$, el producto de solubilidad del sulfato de plomo es $1,3 \times 10^{-8}$ y $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,126\text{V}$. Calcula la fem de la batería a 25°C. [2 V]

23) En una disolución de ácido sulfúrico de concentración 1M , el catión cerio(IV) oxida al catión hierro(II), el primero se reduce al catión cerio(III) y el segundo se oxida al catión hierro(III). Calcula la constante de equilibrio de la reacción. Datos: $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44\text{V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,674\text{V}$. [9,0·10¹²]

24) La corrosión de los metales consiste en su oxidación para formar iones con una concentración al menos de 10^{-6}M . La oxidación se debe fundamentalmente a las reacciones de reducción siguientes: a) en condiciones ácidas $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ($E^\circ = 1,23\text{V}$) y b) en condiciones básicas $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{HO}^-$ ($E^\circ = 0,40\text{V}$). Siendo la relación potencial con el pH la siguiente $E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,05916 \times \text{pH}$; $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 - 0,05916 \times \text{pH}$. Los potenciales de reducción estándar de los metales Al, Cu, Fe, Ag, Pb y Au son conocidos. Determina si se corroerán en las condiciones de pH = 1; pH = 7 y pH = 14. Datos: $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66\text{V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44\text{V}$; $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -$

0,13 V; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,40 \text{ V}$. [Se corroen en todos los valores de pH los metales Al, Fe, Pb y Cu; la Ag a pH neutro y ácido y el Au a pH muy ácido]

25) Determinar la intensidad de corriente que en media hora deposita electrolíticamente 280 mg de plata. ¿Cuántos miligramos de cobre, de una disolución de sulfato de cobre(II) se depositaría con la misma carga?. [0,14 A; 0,0825 g de Cu]

26) ¿Qué cantidad de aluminio se podrá depositar a partir de 0,1 kg de una bauxita que contiene el 60% de riqueza en óxido de aluminio? ¿Qué intensidad de corriente se necesita para que la electrólisis dure 10 horas?. [31,76 g de Al; 9,5 A]

Datos para resolver los Problemas:

Los Pesos atómicos hay que consultarlos en la Tabla Periódica.

Presiones: $760 \text{ mm Hg} = 1 \text{ atm} = d_{\text{Hg}} \times g \times h = 101.325 \text{ Pa} = 1,01325 \text{ bar}$.

Energía: $1 \text{ J} = 1 \text{ Pa} \times 1 \text{ m}^3 = 10^{-5} \text{ bar} \times 10^3 \text{ dm}^3 = 10^{-2} \text{ bar} \times \text{L}$.

Constante de los gases $R = 8,3144 \text{ J}/(\text{mol} \times \text{K}) = 0,083144 \text{ bar} \times \text{L}/(\text{mol} \times \text{K}) = 0,082 \text{ atm} \times \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1}$

1) Un compuesto químico tiene la siguiente composición centesimal: 40,2% de K; 26,9% de Cr y 32,9% de O. ¿Cuál es la fórmula empírica?. [cromato de potasio]

Respuesta:

$$\left\{ \begin{array}{l} 40,2 \text{ g K} \times \frac{1 \text{ mol K}}{39 \text{ g K}} = 1,03 \text{ mol K} \\ 26,9 \text{ g Cr} \times \frac{1 \text{ mol Cr}}{52 \text{ g Cr}} = 0,52 \text{ mol Cr} \\ 32,9 \text{ g O} \times \frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ g O}} = 2,06 \text{ mol O} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{K}_{1,03} \text{Cr}_{0,52} \text{O}_{2,06} \\ \text{K}_{1,98} \text{Cr}_1 \text{O}_{3,96} \\ \text{K}_2 \text{Cr}_1 \text{O}_4 \end{array} \right.$$

2) ¿Cuál es la fórmula de un compuesto si en 4,28 g del mismo hay 1,44 g de Cu; 0,64 g de N y el resto O?. [nitrato de cobre(II)]

Respuesta:

$$\left\{ \begin{array}{l} 1,44 \text{ g Cu} \times \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,5 \text{ g Cu}} = 0,0227 \text{ mol Cu} \\ 0,64 \text{ g N} \times \frac{1 \text{ mol N}}{14 \text{ g N}} = 0,0457 \text{ mol N} \\ 2,2 \text{ g O} \times \frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ g O}} = 0,1375 \text{ mol O} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{Cu}_{0,0227} \text{N}_{0,0457} \text{O}_{0,1375} \\ \text{Cu}_1 \text{N}_{2,01} \text{O}_{6,0} \\ \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \end{array} \right.$$

3) Al reaccionar 10,83 g de Hg y 13,71 g de I, resulta un compuesto puro. ¿Cuál es la fórmula empírica?. [diyoduro de mercurio]

Respuesta:

$$\left\{ \begin{array}{l} 10,83 \text{ g Hg} \times \frac{1 \text{ mol Hg}}{200,59 \text{ g Hg}} = 0,05399 \text{ mol Hg} \\ 13,71 \text{ g I} \times \frac{1 \text{ mol I}}{126,9 \text{ g I}} = 0,108 \text{ mol I} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{Hg}_{0,054} \text{I}_{0,108} \\ \text{Hg}_1 \text{I}_2 \\ \text{HgI}_2 \end{array} \right.$$

4) Se sabe que un óxido tiene de fórmula M_2O_5 . En su forma pura, este compuesto contiene un 75,27% de M en peso. ¿Cuál es el peso atómico de M?. [121,75]

Respuesta:

$$\left\{ \begin{array}{l} 75,27 \text{ g M} \times \frac{1 \text{ mol M}}{\text{Pa}(\text{M})} = \frac{75,27}{\text{Pa}(\text{M})} \text{ mol M} \\ (100 - 75,27) \text{ g O} \times \frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ g O}} = 1,5456 \text{ mol O} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \frac{5}{2} = \frac{1,5456 \text{ mol O}}{\frac{75,27}{\text{Pa}(\text{M})} \text{ mol M}} \\ \text{Pa}(\text{M}) = \frac{5}{2} \times \frac{75,27}{1,5456} = 121,75 \end{array} \right.$$

5) Determina la fórmula molecular de una sustancia cuyo peso molecular es 72 y que responde a la fórmula empírica de alcano. [C_5H_{12}]

Respuesta: Alcano $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$

$$\text{Pm}(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) = 72 = n \cdot \text{Pa}(\text{C}) + (2n+2) \cdot \text{Pa}(\text{H}) = 12n + 2n + 2 = 14n + 2 ; n = (72-2)/14 = 5$$

6) Un compuesto tiene la siguiente composición: 58,8% de C; 9,8% de H y 31,4% de O. Sabiendo que su peso molecular está comprendido entre 180 y 220, determina su fórmula empírica y su fórmula molecular. [$C_5H_{10}O_2$ y $C_{10}H_{20}O_4$]

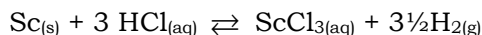
Respuesta:

$$\left\{ \begin{array}{l} 58,8 \text{ g C} \times \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} = 4,9 \text{ mol C} \\ 9,8 \text{ g H} \times \frac{1 \text{ mol H}}{1 \text{ g H}} = 9,8 \text{ mol H} \\ 31,4 \text{ g O} \times \frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ g O}} = 1,9625 \text{ mol O} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} C_{4,9}H_{9,8}O_{1,9625} \\ C_{2,5}H_5O_1 \\ C_5H_{10}O_2 \end{array} \right\} \text{ fórmula empírica } C_5H_{10}O_2$$

$$\text{Molecular: } (C_5H_{10}O_2)_n \Rightarrow (5 \cdot 12 + 10 \cdot 1 + 2 \cdot 16) \cdot n = 102 \cdot n \left\{ \begin{array}{l} n = 1 \Rightarrow Pm = 102 \\ n = 2 \Rightarrow Pm = 204 \\ n = 3 \Rightarrow Pm = 306 \end{array} \right\} (C_5H_{10}O_2)_2 = C_{10}H_{20}O_4$$

7) Sea la reacción química siguiente: $Sc_{(s)} + HCl_{(aq)} \rightleftharpoons ScCl_{3(aq)} + H_{2(g)}$. a) Ajústala; b) calcula cuántos gramos de Sc reaccionarán con HCl, si se desprenden 2,41 L de hidrógeno gas medidos a 373 K y 96,26 kPa. [2,25 g]

Respuesta:



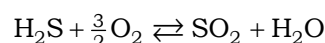
$$2,41 \text{ L de } H_2 \Rightarrow n_{H_2} \Rightarrow n_{Sc} \Rightarrow m_{Sc}$$

$$n_{H_2} = \frac{pV}{RT} = \frac{96,26 \cdot 10^3 \text{ Pa} \times 2,41 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,314 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 373 \text{ K}} = 0,0748 \text{ mol } H_2$$

$$0,0748 \text{ mol } H_2 \times \frac{1 \text{ mol Sc}}{\frac{3}{2} \text{ mol } H_2} \times \frac{44,956 \text{ g Sc}}{1 \text{ mol Sc}} = 2,24 \text{ g Sc}$$

8) ¿Cuántos litros de dióxido de azufre se forman al quemar 200 L de sulfuro de hidrógeno y qué volumen de oxígeno se necesita si los reactivos y los productos están a la misma presión y temperatura?. Dato de reacción: $H_2S + 3\frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons SO_2 + H_2O$ [200 L y 300 L]

Respuesta:

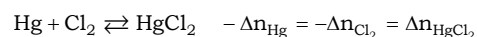


$$200 \text{ L } H_2S \times \frac{1 \text{ L } SO_2 \text{ igual p y T}}{1 \text{ L } H_2S} = 200 \text{ L } SO_2 \text{ se obtienen}$$

$$200 \text{ L } H_2S \times \frac{\frac{3}{2} \text{ L } O_2 \text{ igual p y T}}{1 \text{ L } H_2S} = 300 \text{ L } O_2 \text{ reaccionan}$$

9) El dicloruro de mercurio se forma por la reacción siguiente: $Hg_{(l)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons HgCl_{2(s)}$. Si en un recipiente se introducen 100 g de $Hg_{(l)}$ y 100 g de $Cl_{2(g)}$, a) ¿cuántos gramos de $HgCl_{2(s)}$ se formarán y cuántos quedarán sin reaccionar?. [135,5 g de $HgCl_{2(s)}$ y 64,7 g de $Cl_{2(g)}$]

Respuesta:

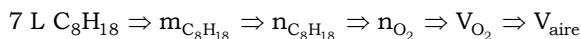
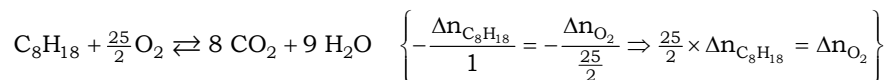


$$\left\{ \begin{array}{l} n_{Hg} = \frac{m_{Hg}}{Pa(Hg)} = \frac{100 \text{ g Hg}}{200,59 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,499 \text{ mol Hg} \\ n_{Cl_2} = \frac{m_{Cl_2}}{Pm(Cl_2)} = \frac{100 \text{ g } Cl_2}{71 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 1,408 \text{ mol } Cl_2 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} n_{Hg} < n_{Cl_2} \\ 0,499 \text{ mol Hg} \times \frac{1 \text{ mol } Cl_2}{1 \text{ mol Hg}} \times \frac{1 \text{ mol } HgCl_2}{1 \text{ mol } Cl_2} \times \frac{271,59 \text{ g } HgCl_2}{1 \text{ mol } HgCl_2} = 135,5 \text{ g } HgCl_2 \\ 0,499 \text{ mol } Cl_2 \times \frac{71 \text{ g } Cl_2}{1 \text{ mol } Cl_2} = 35,43 \text{ g } Cl_2 \text{ reaccionan} \end{array} \right.$$

10) Al quemar gasolina (2,2,4-trimetilpentano), a temperatura y presión ambiental, se produce dióxido de carbono gas y agua líquida. Si quemamos 7 L de gasolina, de densidad 0,704 g/mL, ¿qué

volumen de aire, en condiciones normales (0°C y 1 atm), se necesita para su combustión?. Dato: el aire tiene un 21% en volumen de oxígeno. [57.637,4 L de aire]

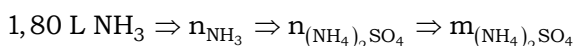
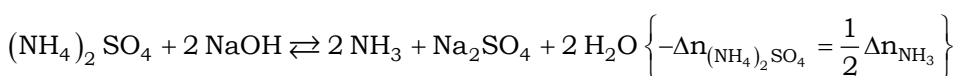
Respuesta:



$$7\text{ L C}_8\text{H}_{18} \times \frac{0,704\text{ g C}_8\text{H}_{18}}{10^{-3}\text{ L C}_8\text{H}_{18}} \times \frac{1\text{ mol C}_8\text{H}_{18}}{114\text{ g C}_8\text{H}_{18}} \times \frac{\frac{25}{2}\text{ mol O}_2}{1\text{ mol C}_8\text{H}_{18}} \times \frac{22,4\text{ L O}_2\text{ en CN}}{1\text{ mol O}_2} \times \frac{100\text{ L aire}}{21\text{ L O}_2} = 57637,4\text{ L aire en CN}$$

11) Una muestra de 5,13 g de sulfato de amonio impuro se hacen reaccionar con un exceso de hidróxido de sodio y se obtienen amoníaco, sulfato de sodio y agua. Si se obtienen 1,80 decímetros cúbicos de amoníaco gas, medidos a 293 K y 100 kPa, calcula el porcentaje de sulfato de amonio en la muestra analizada. [95,1%]

Respuesta:



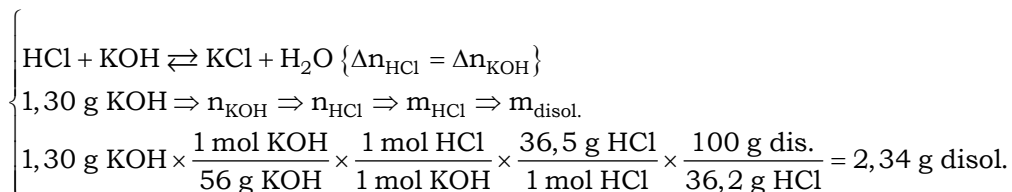
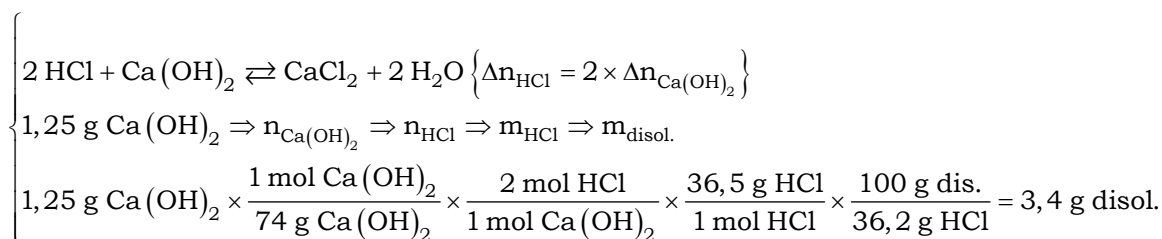
$$n_{\text{NH}_3} = \frac{pV}{RT} = \frac{100 \cdot 10^3\text{ Pa} \times 1,80 \cdot 10^{-3}\text{ m}^3}{8,314 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 293\text{ K}} = 0,07389\text{ mol NH}_3$$

$$0,07389\text{ mol NH}_3 \times \frac{1\text{ mol } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{2\text{ mol NH}_3} \times \frac{132\text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{1\text{ mol } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 4,877\text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$$

$$\frac{4,877\text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{5,13\text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{ impuro}} = 0,95$$

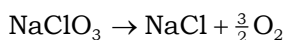
12) Calcular los gramos de ácido clorhídrico concentrado, de un 36,2% en peso de HCl, que son necesarios para neutralizar: a) una disolución que contiene 1,25 g de hidróxido de calcio, y b) una disolución con 1,30 g de hidróxido de potasio. Datos: a) $2\text{HCl}_{(\text{aq})} + \text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{CaCl}_{2(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$; b) $\text{HCl}_{(\text{aq})} + \text{KOH}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{KCl}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ [3,41 g con el hidróxido de calcio y 2,34 g con el KOH]

Respuesta:



13) Evaporamos hasta sequedad 300 cm³ de una disolución de la sal NaClO_{3(aq)}. Si se continúa calentando, la sal seca se descompone químicamente en NaCl_(s) y O_{2(g)}, obteniéndose 2,24 dm³ de oxígeno medidos a 300 K y 1 bar. Calcular cuál era la concentración de la disolución de partida. [0,2 mol/L]

Respuesta:



$$2,24 \text{ dm}^3 \text{ O}_2 \Rightarrow n_{\text{O}_2} \Rightarrow n_{\text{NaClO}_3} \Rightarrow C_{\text{NaClO}_3}$$

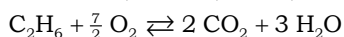
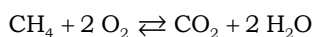
$$n_{\text{O}_2} = \frac{pV}{RT} = \frac{1 \text{ bar} \times 2,24 \text{ L}}{0,08314 \frac{\text{bar}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 300 \text{ K}} = 0,0898 \text{ mol}$$

$$0,0898 \text{ mol O}_2 \times \frac{1 \text{ mol NaClO}_3}{\frac{3}{2} \text{ mol O}_2} = 0,0599 \text{ mol NaClO}_3 \Rightarrow \frac{0,0599 \text{ mol NaClO}_3}{0,3 \text{ L}} = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

14) Una mezcla de gases CH_4 y C_2H_6 ocupa un volumen de 20 cm^3 , a una determinada P y T. Se hace estallar la mezcla de gases con $\text{O}_{2(\text{g})}$ y se obtienen 25 cm^3 de $\text{CO}_{2(\text{g})}$ medidos en las mismas condiciones de P y T. Calcula la composición volumétrica de la mezcla. [75% de CH_4]

Respuesta:

Los volúmenes están medidos en las mismas condiciones de presión y temperatura



$$20 \text{ cm}^3 \text{ mezcla} \left\{ \begin{array}{l} x \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \times \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2}{1 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4} = x \text{ cm}^3 \text{ CO}_2 \\ (20 - x) \text{ cm}^3 \text{ C}_2\text{H}_6 \times \frac{2 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2}{1 \text{ cm}^3 \text{ C}_2\text{H}_6} = 2(20 - x) \text{ cm}^3 \text{ CO}_2 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} 25 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2 = x + 2(20 - x) \text{ cm}^3 \text{ CO}_2 \\ 25 = x + 40 - 2x = 40 - x \\ x = 15 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \end{array} \right.$$

15) Una mezcla de gases constituida por $0,30 \text{ g}$ de C_2H_6 ; $2,9 \text{ g}$ de C_4H_{10} y $16,0 \text{ g}$ de O_2 se halla en un recipiente cerrado de 2 dm^3 de volumen a la temperatura de 300 K . Calcula: a) la presión inicial de la mezcla y la presión parcial del oxígeno; b) la presión final de la mezcla después de la reacción a la temperatura de 500 K y la presión parcial del oxígeno que queda. [7,0 bar; 6,25 bar; 13 bar; 2,9 bar]

Respuesta:

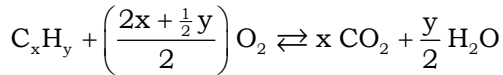
$$\left\{ \begin{array}{l} n_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{m_{\text{C}_2\text{H}_6}}{Pm(\text{C}_2\text{H}_6)} = \frac{0,30 \text{ g}}{30 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,01 \text{ mol} \\ n_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = \frac{m_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{Pm(\text{C}_4\text{H}_{10})} = \frac{2,9 \text{ g}}{58 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,05 \text{ mol} \\ n_{\text{O}_2} = \frac{m_{\text{O}_2}}{Pm(\text{O}_2)} = \frac{16,0 \text{ g}}{32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,5 \text{ mol} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} p_{i(\text{mezcla})} = \frac{n_t RT}{V} = \frac{0,56 \text{ mol} \times 0,08314 \frac{\text{bar}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 300 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 6,98 \text{ bar} \\ p_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2} RT}{V} = \frac{0,5 \text{ mol} \times 0,08314 \frac{\text{bar}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 300 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 6,24 \text{ bar} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_6 + \frac{7}{2} \text{ O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ CO}_{2(\text{g})} + 3 \text{ H}_2\text{O}_{(\text{g})} \\ \text{C}_4\text{H}_{10} + \frac{13}{2} \text{ O}_2 \rightleftharpoons 4 \text{ CO}_{2(\text{g})} + 5 \text{ H}_2\text{O}_{(\text{g})} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} 0,01 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \times \frac{5 \text{ mol} (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6} = 0,05 \text{ mol} (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}) \\ 0,05 \text{ mol C}_4\text{H}_{10} \times \frac{9 \text{ mol} (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})}{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}} = 0,45 \text{ mol} (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}) \\ 0,5 \text{ mol O}_2 - \left(\frac{7}{2} \cdot 0,01 + \frac{13}{2} \cdot 0,05 \right) \text{ mol O}_2 = 0,14 \text{ mol O}_2 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} p_{f(\text{mezcla})} = \frac{n_t RT}{V} = \frac{0,64 \text{ mol} \times 0,08314 \frac{\text{bar}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 500 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 13,3 \text{ bar} \\ p_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2} RT}{V} = \frac{0,14 \text{ mol} \times 0,08314 \frac{\text{bar}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 500 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 2,91 \text{ bar} \end{array} \right.$$

16) La combustión de $2,9 \text{ g}$ de cierto hidrocarburo gaseoso (C_xH_y) produjo $8,8 \text{ g}$ de dióxido de carbono. La densidad de dicho hidrocarburo, en condiciones normales, vale $2,59 \text{ g/L}$. Determine la fórmula molecular y escriba las fórmulas estructurales de todos los posibles isómeros. [butano y metilpropano]

Respuesta:



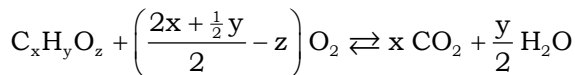
$$2,9 \text{ g } C_xH_y \left\{ \begin{array}{l} 8,8 \text{ g } CO_2 \times \frac{12 \text{ g C}}{44 \text{ g } CO_2} = 2,4 \text{ g C} \\ (2,9 \text{ g } C_xH_y - 2,4 \text{ g C}) = 0,5 \text{ g H} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} 2,4 \text{ g C} \times \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} = 0,2 \text{ mol C} \\ 0,5 \text{ g H} \times \frac{1 \text{ mol H}}{1 \text{ g H}} = 0,5 \text{ mol H} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} C_{0,2}H_{0,5} \\ C_2H_5 \end{array} \right.$$

$$pV = nRT = \frac{m_{C_xH_y}}{Pm(C_xH_y)} RT \Rightarrow Pm(C_xH_y) = \frac{m_{C_xH_y}}{V} \frac{RT}{p} = \frac{dRT}{p} = \frac{2,59 \frac{\text{g}}{\text{L}} \times 0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 273 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 57,98 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\text{Molecular: } (C_2H_5)_n \Rightarrow (2 \cdot 12 + 5 \cdot 1) \cdot n = 29 \cdot n \left\{ \begin{array}{l} n = 1 \Rightarrow Pm = 29 \\ n = 2 \Rightarrow Pm = 58 \\ n = 3 \Rightarrow Pm = 87 \end{array} \right\} (C_2H_5)_2 = C_4H_{10}$$

17) Si tenemos 1,00 g de un compuesto que contiene C, H y O comprobamos que a 473 K y a 44,4 kPa ocupa 1,00 L. Por combustión de 10,0 g del compuesto se obtienen 0,455 mol de dióxido de carbono y 0,455 mol de agua. Calcula la fórmula molecular y nombra los isómeros. [C₄H₈O₂; isómeros (ácidos, ésteres y cetonas con hidróxido)]

Respuesta:



$$10 \text{ g } C_xH_yO_z \left\{ \begin{array}{l} 0,455 \text{ mol } CO_2 \times \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol } CO_2} = 5,46 \text{ g C} \Rightarrow 0,455 \text{ mol} \\ 0,455 \text{ mol } H_2O \times \frac{2 \text{ g H}}{1 \text{ mol } H_2O} = 0,910 \text{ g H} \Rightarrow 0,910 \text{ mol} \\ 10 \text{ g } C_xH_yO_z - (5,46 \text{ g C} + 0,910 \text{ g H}) = 3,63 \text{ g O} \Rightarrow 0,227 \text{ mol} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} C_{0,455}H_{0,910}O_{0,227} \\ C_2H_4O_1 \end{array} \right.$$

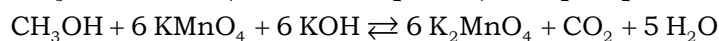
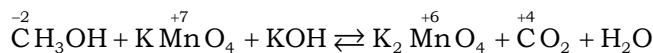
$$pV = nRT = \frac{m_{C_xH_yO_z}}{Pm(C_xH_yO_z)} RT$$

$$Pm(C_xH_yO_z) = \frac{m_{C_xH_yO_z}}{pV} RT = \frac{1 \text{ g} \times 8,314 \frac{\text{Pa}\cdot\text{m}^3}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 473 \text{ K}}{44,4 \cdot 10^3 \text{ Pa} \times 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 88,57 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\text{Molecular: } (C_2H_4O_1)_n \Rightarrow (2 \cdot 12 + 4 \cdot 1 + 1 \cdot 16) \cdot n = 44 \cdot n \left\{ \begin{array}{l} n = 1 \Rightarrow Pm = 44 \\ n = 2 \Rightarrow Pm = 88 \\ n = 3 \Rightarrow Pm = 132 \end{array} \right\} (C_2H_4O_1)_2 = C_4H_8O_2$$

18) Sea la siguiente reacción: $CH_3OH + KMnO_4 + KOH \rightleftharpoons K_2MnO_4 + CO_2 + H_2O$. a) Escribe la reacción ajustada; b) calcula el volumen de CO₂ que se obtiene a 300 K y 1,013 bar si reaccionan 2 g de CH₃OH con exceso de permanganato de potasio. [1,54 dm³].

Respuesta:

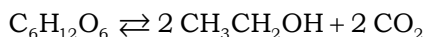


$$m_{CH_3OH} \Rightarrow n_{CH_3OH} \Rightarrow n_{CO_2} \Rightarrow V_{CO_2}$$

$$2 \text{ g } CH_3OH \times \frac{1 \text{ mol } CH_3OH}{32 \text{ g } CH_3OH} \times \frac{1 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } CH_3OH} = 0,0625 \text{ mol } CO_2$$

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{0,0625 \text{ mol} \times 0,08314 \frac{\text{bar}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 300 \text{ K}}{1,013 \text{ bar}} = 1,54 \text{ L}$$

19) En la fermentación de la glucosa C₆H₁₂O₆ se produce CH₃CH₂OH y CO₂. Si el rendimiento de la reacción es del 30% y se parte de 2,700 kg de glucosa, ¿cuántos litros de CO₂, medidos a 1,5 atm y 300 K se obtendrán? y ¿cuántos gramos y litros de CH₃CH₂OH se obtendrán?. Dato: d(etanol) = 0,78 g/mL. [147,7 L CO₂, 414 g de CH₃CH₂OH y 0,531 L]

Respuesta:

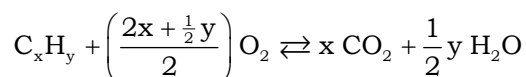
$$m_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \Rightarrow n_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \xrightarrow{30\%} \begin{cases} n_{\text{CO}_2} \Rightarrow V_{\text{CO}_2} \\ n_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} \Rightarrow m_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} \end{cases}$$

$$2700 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \times \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{180 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \times \frac{30}{100} \times \begin{cases} \frac{2 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 9 \text{ mol CO}_2 \\ \frac{2 \text{ mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 9 \text{ mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$$

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{nRT}{p} = \frac{9 \text{ mol} \times 0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 300 \text{ K}}{1,5 \text{ atm}} = 147,6 \text{ L}$$

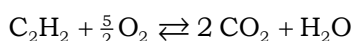
$$V_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = \frac{m_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}}{d} = \frac{9 \text{ mol} \times 46 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,78 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} = \frac{414 \text{ g}}{0,78 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} = 530,8 \text{ mL}$$

20) En una bombona de acero se mezclan un hidrocarburo gaseoso con la cantidad exacta de oxígeno gas para que al quemarse el hidrocarburo se transforme completamente en dióxido de carbono y agua. Las presiones antes y después de la combustión son iguales, medidas a la misma temperatura. La presión parcial del dióxido de carbono es la misma que la del vapor de agua. Con estos datos determina el peso molecular del hidrocarburo. [28]

Respuesta:

$$\left\{ \begin{array}{l} p_i = p_f \Rightarrow 1 + \frac{2x + \frac{1}{2}y}{2} = x + \frac{1}{2}y \\ p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} \Rightarrow x = \frac{1}{2}y \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} 1 + \frac{2x + x}{2} = x + x \\ 1 + \frac{3}{2}x = 2x \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} x = 2 \\ y = 4 \end{array} \right\} \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$$

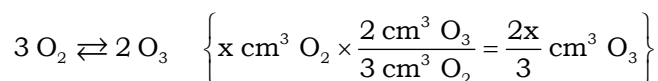
21) Al quemar 75 L de acetileno en unas determinadas condiciones de presión y temperatura calcula: a) el volumen de oxígeno que se consumirá; b) el volumen de todos los productos gaseosos de la reacción. Suponemos que el volumen de los productos los medimos en las mismas condiciones de P y T iniciales. [187,5 L oxígeno; 225 L de productos]

Respuesta:

$$75 \text{ L C}_2\text{H}_2 \times \frac{\frac{5}{2} \text{ L O}_2 \text{ igual p y T}}{1 \text{ L C}_2\text{H}_2} = 187,5 \text{ L O}_2$$

$$75 \text{ L C}_2\text{H}_2 \times \frac{3 \text{ L (CO}_2 + \text{H}_2\text{O) igual p y T}}{1 \text{ L C}_2\text{H}_2} = 225 \text{ L (CO}_2 + \text{H}_2\text{O)}$$

22) Al hacer saltar una chispa eléctrica en el seno de una masa de $\text{O}_{2(g)}$ puro que ocupa un volumen de 1000 cm^3 , a unas determinadas condiciones de P y T, el volumen de la mezcla se reduce a 976 cm^3 , manteniendo las mismas condiciones de P y T. Calcula el porcentaje de oxígeno gas que se ha transformado en ozono. Dato: $3 \text{ O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{ O}_{3(g)}$. [7,2%]

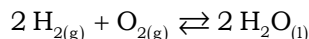
Respuesta:

$$\text{Por cada } x \text{ cm}^3 \text{ de O}_2 \text{ que reaccionen el volumen se reduce en } \left(x - \frac{2x}{3} = \frac{x}{3} \right) \text{ cm}^3$$

$$\text{El volumen se reduce en } (1000 - 976) \text{ cm}^3 = 24 \text{ cm}^3 = \frac{x}{3} \Rightarrow x = 72 \text{ cm}^3 \text{ de O}_2 \text{ han reaccionado}$$

23) Explota 100 cm³ de una mezcla de H_{2(g)} y O_{2(g)} a 298 K y 1 bar, y queda un residuo gaseoso de 7 cm³ de O_{2(g)} medidos a la misma T y P. ¿Qué %O_{2(g)} había en la mezcla?. [38%]

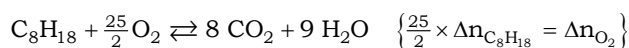
Respuesta:



$$\left\{ \begin{array}{l} x \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \times \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ O}_2}{2 \text{ cm}^3 \text{ H}_2} = \frac{x}{2} \text{ cm}^3 \text{ O}_2 \\ (100 - x) \text{ cm}^3 \text{ O}_2 = \left(\frac{x}{2} + 7 \right) \text{ cm}^3 \text{ O}_2 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} 100 - x = \frac{1}{2}x + 7 \\ x = 62 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \\ 38 \text{ cm}^3 \text{ de O}_2 \end{array} \right.$$

24) Hallar el porcentaje en volumen de vapor de gasolina y aire para que la combustión de la gasolina sea completa. Suponer que el aire tiene un 21% en volumen de oxígeno y que la gasolina está constituida por el compuesto 2,2,4-trimetilpentano. [1,7%]

Respuesta:



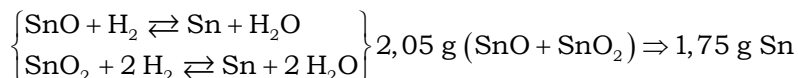
$$1 \text{ L C}_8\text{H}_{18} \Rightarrow n_{\text{C}_8\text{H}_{18}} \Rightarrow n_{\text{O}_2} \Rightarrow V_{\text{O}_2} \Rightarrow V_{\text{aire}}$$

$$1 \text{ L C}_8\text{H}_{18} \times \frac{n = \frac{p \times 1 \text{ L}}{RT} \text{ mol C}_8\text{H}_{18}}{1 \text{ L C}_8\text{H}_{18}} \times \frac{\frac{25}{2} \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}} \times \frac{V = \frac{1 \text{ mol} \times RT}{p} \text{ L O}_2}{1 \text{ mol O}_2} \times \frac{100 \text{ L aire}}{21 \text{ L O}_2} = \frac{\frac{25}{2} \times 100}{21} \text{ L aire} = 59,52 \text{ L aire}$$

$$\frac{\text{C}_8\text{H}_{18}}{\text{mezcla}} = \frac{1 \text{ L C}_8\text{H}_{18}}{1 \text{ L C}_8\text{H}_{18} + 59,52 \text{ L aire}} = 0,0165 \Rightarrow 1,65\%$$

25) Una mezcla de 2,05 g de SnO y SnO₂ se calienta y se hace reaccionar con H_{2(g)} obteniéndose estaño puro y agua. El estaño obtenido tiene una masa de 1,75 g. Calcula la composición de la mezcla original. [71,7% de SnO]

Respuesta:



$$x \text{ g SnO} \times \frac{1 \text{ mol SnO}}{134,71 \text{ g SnO}} \times \frac{1 \text{ mol Sn}}{1 \text{ mol SnO}} \times \frac{118,71 \text{ g Sn}}{1 \text{ mol Sn}} = \left(\frac{118,71}{134,71} x \right) \text{ g Sn}$$

$$(2,05 - x) \text{ g SnO}_2 \times \frac{1 \text{ mol SnO}_2}{150,71 \text{ g SnO}_2} \times \frac{1 \text{ mol Sn}}{1 \text{ mol SnO}_2} \times \frac{118,71 \text{ g Sn}}{1 \text{ mol Sn}} = \frac{118,71}{150,71} (2,05 - x) \text{ g Sn}$$

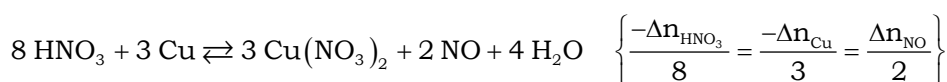
$$1,75 \text{ g Sn} = \left(\frac{118,71}{134,71} x \right) \text{ g Sn} + \frac{118,71}{150,71} (2,05 - x) \text{ g Sn}$$

$$1,75 = \frac{118,71}{134,71} x + \frac{118,71 \times 2,05}{150,71} - \frac{118,71}{150,71} x$$

$$x = \frac{1,75 - \frac{118,71 \times 2,05}{150,71}}{\left(\frac{118,71}{134,71} - \frac{118,71}{150,71} \right)} = 1,47 \text{ g SnO} \Rightarrow \frac{1,47 \text{ g Sn}}{2,05 \text{ g (SnO} + \text{SnO}_2)} = 0,717 \Rightarrow 71,7\% \text{ SnO}$$

26) Cuando reacciona el HNO_{3(aq)} con el Cu_(s) se obtiene nitrato de cobre(II), monóxido de nitrógeno y agua. Si reaccionan 28,0 g de ácido nítrico al 30% en peso ¿qué cantidad de cobre reaccionará? y ¿cuántos gramos de NO se obtendrán?. [3,18 g Cu; 1,00 g de NO]

Respuesta:

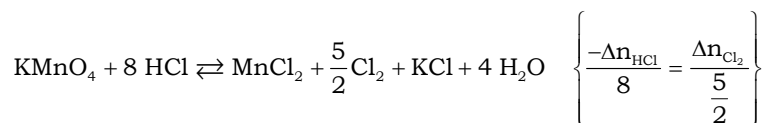


$$28 \text{ g HNO}_3 (30\%) \times \frac{30 \text{ g HNO}_3}{100 \text{ g HNO}_3 (30\%)} \times \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{63 \text{ g HNO}_3} \times \frac{\frac{3}{8} \text{ mol Cu}}{1 \text{ mol HNO}_3} \times \frac{63,5 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} = 3,18 \text{ g Cu}$$

$$28 \text{ g HNO}_3 (30\%) \times \frac{30 \text{ g HNO}_3}{100 \text{ g HNO}_3 (30\%)} \times \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{63 \text{ g HNO}_3} \times \frac{\frac{2}{8} \text{ mol NO}}{1 \text{ mol HNO}_3} \times \frac{30 \text{ g NO}}{1 \text{ mol NO}} = 1,0 \text{ g NO}$$

27) Cuando reacciona el $\text{KMnO}_{4(\text{aq})}$ con el $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ se obtiene $\text{Cl}_{2(\text{g})}$, $\text{MnCl}_{2(\text{aq})}$, $\text{KCl}_{(\text{aq})}$ y $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$. Si reaccionan 165 mL de $\text{HCl}_{(\text{aq})}$, del 36% en peso y densidad 1,18 g/mL, con suficiente cantidad de $\text{KMnO}_{4(\text{aq})}$. Calcula el volumen de $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ que se obtendrá a 750 mmHg y a 301K. [15 L]

Respuesta:

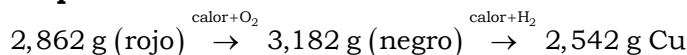


$$\text{Vol}_{\text{HCl}(36\%)} \Rightarrow m_{\text{HCl}(36\%)} \Rightarrow m_{\text{HCl}} \Rightarrow n_{\text{HCl}} \Rightarrow n_{\text{Cl}_2} \Rightarrow \text{Vol}_{\text{Cl}_2}$$

$$165 \text{ mL HCl}_{(36\%)} \times \frac{1,18 \text{ g HCl}_{(36\%)}}{1 \text{ mL HCl}_{(36\%)}} \times \frac{36 \text{ g HCl}}{100 \text{ g HCl}_{(36\%)}} \times \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} \times \frac{5}{2} \frac{\text{mol Cl}_2}{8 \text{ mol HCl}} \times \frac{0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 301 \text{ K}}{\frac{750}{760} \text{ atm}} = 14,62 \text{ L Cl}_2$$

28) Al calentar al aire una muestra de 2,862 g de un óxido de cobre de color rojo reaccionó dando 3,182 g de un óxido de cobre de color negro. Al calentar éste último óxido en presencia de hidrógeno reaccionó dejando un residuo de 2,542 g de cobre puro. a) ¿qué ley de combinación se puede deducir a partir de los datos anteriores?. Enuncia. ¿Establece las fórmulas empíricas de los dos óxidos?. [Óxido de cobre(I) y óxido de cobre(II)]

Respuesta:



$$\left. \begin{array}{l} 3,182 \text{ g (negro)} \\ \left\{ \begin{array}{l} 2,542 \text{ g Cu} \\ 0,640 \text{ g O} \end{array} \right\} \end{array} \right\} \left(\text{negro} \right) = \frac{0,640 \text{ g O}}{2,542 \text{ g Cu}} = 2 \text{ (ley de las proporciones múltiples)}$$

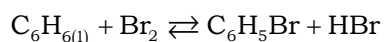
$$\left. \begin{array}{l} 2,862 \text{ g (rojo)} \\ \left\{ \begin{array}{l} 2,542 \text{ g Cu} \\ 0,320 \text{ g O} \end{array} \right\} \end{array} \right\} \left(\text{rojo} \right) = \frac{0,320 \text{ g O}}{2,542 \text{ g Cu}}$$

$$3,182 \text{ g (negro)} \left\{ \begin{array}{l} 2,542 \text{ g Cu} \times \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,5 \text{ g Cu}} = 0,04 \text{ mol Cu} \\ 0,640 \text{ g O} \times \frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ g O}} = 0,04 \text{ mol O} \end{array} \right\} \text{CuO}$$

$$2,862 \text{ g (rojo)} \left\{ \begin{array}{l} 2,542 \text{ g Cu} \times \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,5 \text{ g Cu}} = 0,04 \text{ mol Cu} \\ 0,320 \text{ g O} \times \frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ g O}} = 0,02 \text{ mol O} \end{array} \right\} \text{Cu}_2\text{O}$$

29) Para obtener bromobenceno se hace reaccionar 85,5 mL de benceno líquido, de densidad 0,88 g/mL, con un exceso de dibromo, obteniéndose además HBr. Si en la práctica se obtuvieron 50,0 g de bromobenceno determina el rendimiento de la reacción. [33%]

Respuesta:



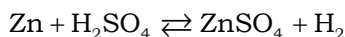
$$m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}} \Rightarrow n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}} \Rightarrow n_{\text{C}_6\text{H}_6} \Rightarrow m_{\text{C}_6\text{H}_6} \Rightarrow \text{Vol}_{\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})} \Rightarrow \frac{\text{Vol}_{\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})}}{85,5 \text{ mL}}$$

$$50 \text{ g C}_6\text{H}_5\text{Br} \times \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_5\text{Br}}{157 \text{ g C}_6\text{H}_5\text{Br}} \times \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_6}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_5\text{Br}} \times \frac{78 \text{ g C}_6\text{H}_6}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_6} \times \frac{1 \text{ mL C}_6\text{H}_6}{0,88 \text{ g C}_6\text{H}_6} = 28,2 \text{ mL C}_6\text{H}_6$$

$$\frac{28,2 \text{ mL}}{85,5 \text{ mL}} = 0,33$$

30) Una pieza de $\text{Zn}_{(\text{s})}$ de 1,96 g reacciona con 25 mL de $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ de concentración 0,275 mol/L. ¿Qué volumen de $\text{H}_{2(\text{g})}$, medido a 298 K y 745 mm de Hg, se obtendrá?. [171 mL]

Respuesta:

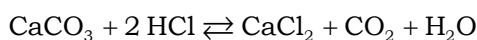


$$\left\{ \begin{array}{l} n_{\text{Zn}} = \frac{m_{\text{Zn}}}{\text{Pa}(\text{Zn})} = \frac{1,96 \text{ g Zn}}{65,39 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,03 \text{ mol Zn} \\ n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = C \times V = 0,275 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,025 \text{ L} = 0,006875 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} n_{\text{H}_2\text{SO}_4} < n_{\text{Zn}} \\ n_{\text{H}_2\text{SO}_4} \Rightarrow n_{\text{H}_2} \Rightarrow V_{\text{H}_2(\text{g})} = \frac{nRT}{p} \end{array} \right.$$

$$0,006875 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \times \frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \times \frac{0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 298 \text{ K}}{\frac{745}{760} \text{ atm}} = 0,171 \text{ L H}_2$$

31) Una muestra de caliza de 5 g se hizo reaccionar con una disolución de ácido clorhídrico hasta que dejó de desprenderse gas. Se necesitaron 35 mL de la disolución y el gas obtenido ocupó un volumen de 784 mL medidos en C.N. (1 atm y 0°C). Escribe la reacción química del proceso, calcula la concentración de la disolución de HCl y la riqueza en carbonato de calcio de la caliza. [2 mol/L (2 M); 70%]

Respuesta:



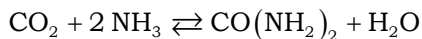
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Vol.}_{\text{CO}_2} \Rightarrow n_{\text{CO}_2} \Rightarrow n_{\text{HCl}} \Rightarrow C_{\text{HCl}} \\ \text{Vol.}_{\text{CO}_2} \Rightarrow n_{\text{CO}_2} \Rightarrow n_{\text{CaCO}_3} \Rightarrow m_{\text{CaCO}_3} \Rightarrow \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{5 \text{ g caliza}} \end{array} \right.$$

$$0,784 \text{ L CO}_{2(\text{CN})} \times \frac{1 \text{ mol CO}_2}{22,4 \text{ L CO}_{2(\text{CN})}} \times \frac{2 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol CO}_2} = 0,07 \text{ mol HCl} \Rightarrow C = \frac{0,07 \text{ mol HCl}}{0,035 \text{ L}} = 2 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$0,784 \text{ L CO}_{2(\text{CN})} \times \frac{1 \text{ mol CO}_2}{22,4 \text{ L CO}_{2(\text{CN})}} \times \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \times \frac{100 \text{ g CaCO}_3}{1 \text{ mol CaCO}_3} = 3,5 \text{ g CaCO}_3 \Rightarrow \frac{3,5 \text{ g CaCO}_3}{5 \text{ g caliza}} = 0,7$$

32) La urea, CO(NH₂)₂, se usa como fertilizante y se hace por la reacción del dióxido de carbono con el amoníaco, produciéndose además agua. Si queremos producir 2,50 kg de urea calcula qué volumen de CO₂ y NH₃, a 200 atm y 450°C, es necesario. [37 L]

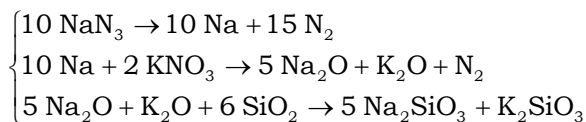
Respuesta:



$$m_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} \Rightarrow n_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} \Rightarrow n_{(\text{CO}_2 + \text{NH}_3)} \Rightarrow V_{(\text{CO}_2 + \text{NH}_3)}$$

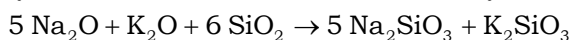
$$2500 \text{ g CO}(\text{NH}_2)_2 \times \frac{1 \text{ mol CO}(\text{NH}_2)_2}{60 \text{ g CO}(\text{NH}_2)_2} \times \frac{3 \text{ mol}(\text{CO}_2 + \text{NH}_3)}{1 \text{ mol CO}(\text{NH}_2)_2} \times \frac{0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 723 \text{ K}}{200 \text{ atm}} = 37 \text{ L}(\text{CO}_2 + \text{NH}_3)$$

33) Las reacciones que se producen en el "airbag" de un automóvil se inician por un impulso eléctrico en una mezcla formada de tres sustancias (NaN₃, KNO₃, SiO₂), que libera un volumen de nitrógeno gas que llena el globo de poliamida. Calcula los gramos de azida de sodio que hay que colocar para que se liberen 70 L de nitrógeno en C.N. [127 g]. A 573K:



Respuesta:

$$\left\{ \begin{array}{l} 10 \text{ NaN}_3 \rightarrow 10 \text{ Na} + 15 \text{ N}_2 \\ 10 \text{ Na} + 2 \text{ KNO}_3 \rightarrow 5 \text{ Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{N}_2 \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{-\Delta n_{\text{NaN}_3}}{10} = \frac{\Delta n_{\text{N}_2}}{16}$$

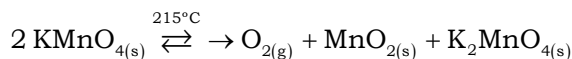


$$70 \text{ L N}_{2(\text{CN})} \times \frac{1 \text{ mol N}_2}{22,4 \text{ L N}_{2(\text{CN})}} \times \frac{10 \text{ mol NaN}_3}{16 \text{ mol N}_2} \times \frac{65 \text{ g NaN}_3}{1 \text{ mol NaN}_3} = 126,95 \text{ g NaN}_3$$

34) El mejor método para preparar oxígeno puro es mediante la descomposición del permanganato de potasio sólido, en vacío y a 215°C, del que se obtiene oxígeno gas, dióxido de manganeso sólido y manganato de potasio sólido. a) Escribe y ajusta la reacción. b) Calcula la presión del oxígeno

no gas si reaccionan 1,58 g de permanganato de potasio y se realiza en un recipiente cerrado de 1 L de volumen. Datos: (K)=39; (Mn)=55; (O)=16. [0,20 bar]

Respuesta:



$$m_{\text{KMnO}_{4(s)}} \Rightarrow n_{\text{KMnO}_{4(s)}} \Rightarrow n_{\text{O}_2} \Rightarrow p_{\text{O}_2}$$

$$1,58 \text{ g KMnO}_4 \times \frac{1 \text{ mol KMnO}_4}{158 \text{ g KMnO}_4} \times \frac{1 \text{ mol O}_2}{2 \text{ mol KMnO}_4} \times \frac{0,08314 \frac{\text{bar}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 488 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 0,20 \text{ bar}$$

35) En la Naturaleza existen dos isótopos del boro el ^{10}B y el ^{11}B . El boro-10 tiene una masa atómica relativa de 10,013 y una abundancia del 19,61%. Si el elemento químico Boro tiene un peso atómico de 10,811 determina la masa atómica relativa del isótopo boro-11. [11,01]

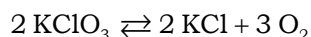
Respuesta:

$$\text{P.a.}(\text{B}) = 10,811 = 10,013 \times \frac{19,61}{100} + A_r(^{11}\text{B}) \times \frac{(100 - 19,61)}{100}$$

$$A_r(^{11}\text{B}) = \frac{10,811 - (10,013 \times 0,1961)}{0,8039} = 11,005$$

36) Se prepara el oxígeno por calentamiento de clorato de potasio comercial, según la reacción $2 \text{KClO}_3 \rightleftharpoons 2 \text{KCl} + 3 \text{O}_2$. Calcule: a) el peso de KCl, en gramos, que se obtendrá a partir de 3 g de KClO_3 del 90% de riqueza; b) el volumen de oxígeno medido a 700 mm de Hg de presión y 25°C . Datos: R; (O)=16; (Cl)=35,5; (K)=39. [a] 1,64 g; b) 0,875 L]

Respuesta:



$$m_{\text{KClO}_3(90\%)} \Rightarrow m_{\text{KClO}_3} \Rightarrow n_{\text{KClO}_3} \Rightarrow n_{\text{KCl}} \Rightarrow m_{\text{KCl}}$$

$$3 \text{ g KClO}_{3(90\%)} \times \frac{90 \text{ g KClO}_3}{100 \text{ g KClO}_{3(90\%)}} \times \frac{1 \text{ mol KClO}_3}{122,8 \text{ g KClO}_3} \times \frac{2 \text{ mol KCl}}{2 \text{ mol KClO}_3} \times \frac{74,5 \text{ g KCl}}{1 \text{ mol KCl}} = 1,64 \text{ g KCl}$$

$$m_{\text{KClO}_3(90\%)} \Rightarrow m_{\text{KClO}_3} \Rightarrow n_{\text{KClO}_3} \Rightarrow n_{\text{O}_2} \Rightarrow V_{\text{O}_2}$$

$$3 \text{ g KClO}_{3(90\%)} \times \frac{90 \text{ g KClO}_3}{100 \text{ g KClO}_{3(90\%)}} \times \frac{1 \text{ mol KClO}_3}{122,8 \text{ g KClO}_3} \times \frac{3 \text{ mol O}_2}{2 \text{ mol KClO}_3} \times \frac{0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 298 \text{ K}}{\frac{700}{760} \text{ atm}} = 0,875 \text{ L}$$

37) Cuando se queman 0,436 g de un compuesto que contiene C, H y O se obtiene 0,958 g de CO_2 y 0,522 g de H_2O . Calcule la fórmula empírica del compuesto. Calcule la fórmula molecular sabiendo que su densidad, medida en condiciones normales, es de 2,679 g/L. [$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$]

Respuesta:

$$0,436 \text{ g C}_x\text{H}_y\text{O}_z \left\{ \begin{array}{l} m_{\text{C}} = 0,958 \text{ g CO}_2 \times \frac{12 \text{ g C}}{44 \text{ g CO}_2} = 0,26 \text{ g C} \Rightarrow n_{\text{C}} = 0,022 \text{ mol C} \\ m_{\text{H}} = 0,522 \text{ g H}_2\text{O} \times \frac{2 \text{ g H}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} = 0,058 \text{ g H} \Rightarrow n_{\text{H}} = 0,058 \text{ mol H} \\ m_{\text{O}} = 0,436 \text{ g C}_x\text{H}_y\text{O}_z - (0,26 \text{ g C} + 0,058 \text{ g H}) = 0,118 \text{ g O} \Rightarrow n_{\text{O}} = 0,0074 \text{ mol O} \end{array} \right.$$

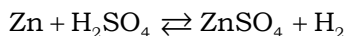
$$\text{Fórmula empírica} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_{0,022}\text{H}_{0,058}\text{O}_{0,0074} \\ \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_1 \end{array} \right.$$

$$\text{Peso Molecular: } pV = nRT = \frac{m}{Pm} RT \Rightarrow Pm = \frac{mRT}{pV} = \frac{dRT}{p} = \frac{2,679 \frac{\text{g}}{\text{L}} \times 0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 273 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 59,97 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\text{Fórmula: } (\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_1)_n \Rightarrow (3 \cdot 12 + 8 \cdot 1 + 1 \cdot 16) \cdot n = 60 \cdot n \left\{ \begin{array}{l} n = 1 \Rightarrow Pm = 60 \\ n = 2 \Rightarrow Pm = 120 \end{array} \right\} (\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_1)_1 = \text{C}_3\text{H}_8\text{O}$$

38) Se hacen reaccionar 10 g de cinc metálico con ácido sulfúrico en exceso. Si el rendimiento de la reacción es del 80% calcule: a) el volumen de hidrógeno que se obtiene, medido a 27°C y 740 mm de Hg de presión; b) la masa de sulfato de cinc formado. Datos: R; (O)=16; (S)=32; (Zn)=65,39. [a) 3,09 L; b) 19,745 g]

Respuesta:



$$m_{\text{Zn}} \Rightarrow n_{\text{Zn}} \xrightarrow{80\%} n_{\text{H}_2} \Rightarrow V_{\text{H}_2(\text{g})} = \frac{nRT}{p}$$

$$10 \text{ g Zn} \times \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,39 \text{ g Zn}} \times \frac{80 \text{ mol Zn}_{(\text{reaccionan})}}{100 \text{ mol Zn}_{(\text{presentes})}} \times \frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol Zn}} \times \frac{0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 300 \text{ K}}{\frac{740}{760} \text{ atm}} = 3,09 \text{ L H}_2$$

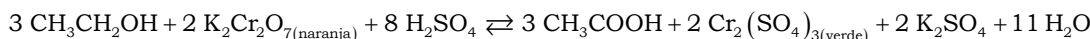
$$m_{\text{Zn}} \Rightarrow n_{\text{Zn}} \xrightarrow{80\%} n_{\text{ZnSO}_4} \Rightarrow n_{\text{ZnSO}_4}$$

$$10 \text{ g Zn} \times \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,39 \text{ g Zn}} \times \frac{80 \text{ mol Zn}_{(\text{reaccionan})}}{100 \text{ mol Zn}_{(\text{presentes})}} \times \frac{1 \text{ mol ZnSO}_4}{1 \text{ mol Zn}} \times \frac{161,39 \text{ g ZnSO}_4}{1 \text{ mol ZnSO}_4} = 19,745 \text{ g ZnSO}_4$$

39) Para calcular la cantidad de alcohol en la sangre, un método sencillo consiste en determinar el alcohol etílico o etanol en el aliento. El alcohol de la sangre se difunde a través de los pulmones y llega al aliento, siendo la proporción, aproximada, en 1 mL de sangre hay la misma cantidad de etanol que en 2100 mL de aliento. Luego determinando el etanol en el aliento se determina el de la sangre, la reacción química que se utiliza es la siguiente:

$3 \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 2 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{naranja}) + 8 \text{ H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 3 \text{ CH}_3\text{COOH} + 2 \text{ Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{verde}) + 2 \text{ K}_2\text{SO}_4 + 11 \text{ H}_2\text{O}$. Si la cantidad máxima que se puede expulsar de los pulmones es de 4600 mL y la concentración máxima permitida de alcohol en sangre es del 0,08%, determina los gramos de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ que reaccionarán. [7,47 mg]

Respuesta:

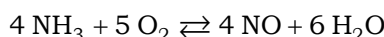


$$V_{\text{aliento}} \Rightarrow V_{\text{sangre(con C}_2\text{H}_6\text{O)}} \Rightarrow m_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O(permitida en sangre)}} \Rightarrow n_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O(sangre)}} \Rightarrow n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \Rightarrow m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

$$4600 \text{ mL}_{(\text{aliento})} \times \frac{1 \text{ mL}_{(\text{sangre})}}{2100 \text{ mL}_{(\text{aliento})}} \times \frac{0,08 \text{ g C}_2\text{H}_6\text{O}}{100 \text{ mL}_{(\text{sangre})}} \times \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6\text{O}}{46 \text{ g C}_2\text{H}_6\text{O}} \times \frac{2 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{3 \text{ mol C}_2\text{H}_6\text{O}} \times \frac{294 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 7,47 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

40) La primera etapa en la producción de ácido nítrico por el proceso de Ostwald es la oxidación del amoníaco, y se produce monóxido de nitrógeno y agua. Escribe y ajusta la reacción. Calcula: a) la masa de óxido nítrico que se puede producir si reaccionan 150 L de amoníaco a 15,0 atm y 200°C con un exceso de oxígeno; b) el volumen que ocupará el agua producida si se condensa, a estado líquido, que tiene una densidad de 1 g/mL. [a) 1,74 kg; b) 1,566 L]

Respuesta:



$$V_{\text{NH}_3} \Rightarrow n_{\text{NH}_3} \Rightarrow n_{\text{NO}} \Rightarrow m_{\text{NO}}$$

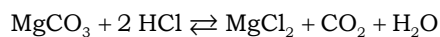
$$n_{\text{NH}_3} = \frac{pV}{RT} = \frac{15,0 \text{ atm} \times 150 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 473 \text{ K}} \times \frac{4 \text{ mol NO}}{4 \text{ mol NH}_3} \times \frac{30 \text{ g NO}}{1 \text{ mol NO}} = 1740 \text{ g NO}$$

$$V_{\text{NH}_3} \Rightarrow n_{\text{NH}_3} \Rightarrow n_{\text{H}_2\text{O}} \Rightarrow m_{\text{H}_2\text{O}} \Rightarrow V_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{pV}{RT} = \frac{15,0 \text{ atm} \times 150 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 473 \text{ K}} \times \frac{6 \text{ mol H}_2\text{O}}{4 \text{ mol NH}_3} \times \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \times \frac{1 \text{ mL H}_2\text{O}}{1 \text{ g H}_2\text{O}} = 1566,3 \text{ mL H}_2\text{O}$$

41) El carbonato de magnesio reacciona con el ácido clorhídrico y se obtiene cloruro de magnesio, dióxido de carbono y agua. Determine: a) la cantidad de carbonato de magnesio que se necesita para obtener 5 L de CO_2 a 12°C y 743 mmHg; b) el volumen de ácido clorhídrico del 36% de riqueza y densidad 1,17 g/mL que se necesita para que reaccione todo el carbonato de magnesio calculado en el apartado anterior. [a) 17,6 g; b) 36,4 mL]

Respuesta:



$$\text{Vol}_{\text{CO}_2} \Rightarrow n_{\text{CO}_2} \Rightarrow n_{\text{MgCO}_3} \Rightarrow m_{\text{MgCO}_3}$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{pV}{RT} = \frac{743}{760} \frac{\text{atm} \times 5 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 285 \text{ K}} \times \frac{1 \text{ mol MgCO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \times \frac{84,31 \text{ g MgCO}_3}{1 \text{ mol MgCO}_3} = 17,6 \text{ g MgCO}_3$$

$$\text{Vol}_{\text{CO}_2} \Rightarrow n_{\text{CO}_2} \Rightarrow n_{\text{HCl}} \Rightarrow V_{\text{HCl}}$$

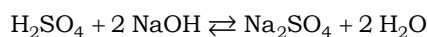
$$n_{\text{CO}_2} = \frac{pV}{RT} = \frac{743}{760} \frac{\text{atm} \times 5 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 285 \text{ K}} \times \frac{2 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol CO}_2} \times \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \times \frac{100 \text{ g HCl}_{(36\%)}}{36 \text{ g HCl}} \times \frac{1 \text{ mL}}{1,17 \text{ g HCl}_{(36\%)}} = 36,3 \text{ mL HCl}_{(36\%)}$$

42) En la etiqueta de un frasco con ácido sulfúrico H_2SO_4 figuran los siguientes datos: $d = 1,84 \text{ g/mL}$ y 96% de porcentaje en peso. Calcule: a) La concentración de la disolución en mol/L; b) el volumen en mL de una disolución de hidróxido de sodio NaOH, de concentración 2 M, necesarios para reaccionar con 10 mL del ácido sulfúrico del frasco. [a) 18 M; b) 180 mL]

Respuesta:

$$96\% \text{ en peso} = \frac{96 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g disolución}}$$

$$C \left(\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right) = \frac{n_{\text{solutivo}}}{V_{\text{disolución}}} = \frac{\frac{m_{\text{solutivo}}}{P_{\text{m}_{\text{solutivo}}}}{\frac{m_{\text{disolución}}}{\text{densidad}}} = \frac{\frac{96 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{\frac{100 \text{ g}}{1840 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}} = 18,0 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$



$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4(96\%)} \Rightarrow m_{\text{H}_2\text{SO}_4(96\%)} \Rightarrow m_{\text{H}_2\text{SO}_4} \Rightarrow n_{\text{H}_2\text{SO}_4} \Rightarrow n_{\text{NaOH}} \Rightarrow V_{\text{NaOH}(2 \text{ M})}$$

$$10 \text{ mL}_{\text{H}_2\text{SO}_4(96\%)} \times \frac{1,84 \text{ g}}{1 \text{ mL}} \times \frac{96 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g H}_2\text{SO}_4(96\%)} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \times \frac{2 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \times \frac{1 \text{ L NaOH}_{(2 \text{ M})}}{2 \text{ mol NaOH}} = 0,180 \text{ L NaOH}_{(2 \text{ M})}$$

Problemas resueltos de estructura extranuclear del átomo

1) Calcula: a) las energías de los estados del átomo de Hidrógeno con $n = 2$ y $n = 3$; b) la longitud de onda de un fotón emitido por el átomo cuando un electrón realiza una transición entre estos dos estados. Datos: $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js; $c = 3 \cdot 10^8$ ms $^{-1}$; $R_H = 109.677,581$ cm $^{-1}$. [a) $E_2 = -3,4$ eV; $E_3 = -1,51$ eV; b) 656 nm (rojo)]

Respuesta:

$$\left\{ \begin{array}{l} h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \\ c = 3,0 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} \\ R_H = 109.577,81 \frac{1}{\text{cm}} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \Delta E_{\text{absorbida}} = E_f - E_i = hv = hc \frac{1}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \\ \tilde{\nu}_{\text{emitida}} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \quad (n_2 > n_1) \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta E_{\text{abs}} = E_f - E_i = -hcR_H \left[\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right] \\ \Delta E_{\text{abs}} = E_\infty - E_i = -0 + hcR_H \frac{1}{n_i^2} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} E_2 = -hcR_H \frac{1}{2^2} \\ E_3 = -hcR_H \frac{1}{3^2} \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} E_2 = -6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \times 3,0 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} \times 109.577,81 \frac{1}{10^{-2} \text{ m}} \times \frac{1}{2^2} = -5,45 \cdot 10^{-19} \text{ J} = -3,4 \text{ eV} \\ E_3 = -6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \times 3,0 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} \times 109.577,81 \frac{1}{10^{-2} \text{ m}} \times \frac{1}{3^2} = -2,42 \cdot 10^{-19} \text{ J} = -1,51 \text{ eV} \end{array} \right\}$$

$$\tilde{\nu}_{\text{emitida}} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] = 109.577,81 \frac{1}{10^{-2} \text{ m}} \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right] = 1521914 \text{ m}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{emitida}} = \frac{1}{\tilde{\nu}_{\text{emitida}}} = 6,57 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 657 \text{ nm}$$

2) Una serie de líneas en el espectro del átomo de hidrógeno se encuentra en las longitudes de onda 657 nm, 486,7 nm, 434,5 nm y 410,6 nm. a) ¿Cuál es la longitud de onda de la línea siguiente de la serie?. b) ¿Cuál es la energía requerida para ionizar el átomo de hidrógeno cuando está en el estado inferior para esta transición?. Datos: $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js; $c = 3 \cdot 10^8$ ms $^{-1}$; $R_H = 109.677,581$ cm $^{-1}$. [a) 397,5 nm para $n_2=7$; b) 3,40 eV].

Respuesta:

Las longitudes de onda corresponden al espectro visible luego corresponden a la serie de Balmer.

$$\tilde{\nu}_{\text{emitida}} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right] \quad (n > 2) \left\{ \begin{array}{l} \tilde{\nu}_{\text{emitida}} = 109.577,81 \frac{1}{10^{-2} \text{ m}} \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right] = 1521914 \text{ m}^{-1} \\ \lambda_{\text{emitida}} = \frac{1}{\tilde{\nu}_{\text{emitida}}} = 6,57 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 657 \text{ nm} \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{\nu}_{\text{emitida}} = 109.577,81 \frac{1}{10^{-2} \text{ m}} \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{7^2} \right] = 2515817,1 \text{ m}^{-1} \\ \lambda_{\text{emitida}} = \frac{1}{\tilde{\nu}_{\text{emitida}}} = 3,975 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 397,5 \text{ nm} \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta E_{\text{abs}} = E_f - E_i = -hcR_H \left[\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right] \\ \Delta E_{\text{ioniz}} = E_\infty - E_i = -0 + hcR_H \frac{1}{2^2} \\ \Delta E_{\text{ioniz}} = hcR_H \frac{1}{2^2} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \\ c = 3,0 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} \\ R_H = 109.577,81 \frac{1}{\text{cm}} \end{array} \right\}$$

$$\Delta E_{\text{ioniz}} = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \times 3,0 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} \times 10957781 \frac{1}{\text{m}} \times \frac{1}{2^2} = 5,45 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 3,4 \text{ eV}$$

3) Usa la fórmula de Rydberg para el átomo de hidrógeno y calcula la longitud de onda correspondiente a la transición electrónica desde $n=6$ hasta $n=2$. Posteriormente determina la energía correspondiente a dicha longitud de onda. Datos: $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js; $c = 3 \cdot 10^8$ ms $^{-1}$; $R_H = 109.677,581$ cm $^{-1}$. [410,7 nm; 3,03 eV]

Respuesta:

$$\tilde{\nu}_{\text{emitida}} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \quad (n_2 > n_1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{\nu}_{\text{emitida}} = 109.577,81 \frac{1}{10^{-2} \text{ m}} \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{6^2} \right] = 2435062,4 \text{ m}^{-1} \\ \lambda_{\text{emitida}} = \frac{1}{\tilde{\nu}_{\text{emitida}}} = 4,107 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 410,7 \text{ nm} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta E_{\text{emitida}} = E_2 - E_6 = -h\nu = -hc\tilde{\nu}_{\text{emitida}} = -hcR_H \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{6^2} \right] \\ \Delta E_{\text{emitida}} = -6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \times 3,0 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} \times 2435062,4 \text{ m}^{-1} \\ \Delta E_{\text{emitida}} = -4,84 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 3,02 \text{ eV} \end{array} \right.$$

4) Cuando el H está a temperatura relativamente baja su electrón está en el primer nivel de energía. A esto se le conoce como estado fundamental. a) ¿Cuál es la mayor longitud de onda de la radiación que puede ser absorbida por el hidrógeno en estas condiciones y el valor de la energía correspondiente?; b) calcula la energía de ionización del átomo de hidrógeno. [a) 121,7 nm y 10,2 eV; b) 13,6 eV]

Respuesta:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta E_{\text{absorbida}} = E_f - E_i = h\nu = hc \frac{1}{\lambda_{\text{absorbida}}} = hc\tilde{\nu}_{\text{absorbida}} \\ \tilde{\nu}_{\text{absorbida (mínima)}} = \frac{1}{\lambda_{\text{absorbida (máxima)}}} = R_H \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right] \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{\nu}_{\text{(mínima)}} = \frac{1}{\lambda_{\text{(máxima)}}} = 109.577,81 \frac{1}{10^{-2} \text{ m}} \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right] = 8218335,8 \text{ m}^{-1} \\ \lambda_{\text{(máxima)}} = 1,217 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 121,7 \text{ nm} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta E_{\text{absorbida}} = hc\tilde{\nu} = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \times 3,0 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} \times 8218335,8 \text{ m}^{-1} \\ \Delta E_{\text{absorbida}} = 1,634 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 10,21 \text{ eV} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta E_{\text{ionización}} = \Delta E_{\text{absorbida (máxima)}} = h\nu = hc\tilde{\nu}_{\text{absorbida (máxima)}} \\ \tilde{\nu}_{\text{absorbida (máxima)}} = R_H \left[\frac{1}{1^2} - 0 \right] \\ \Delta E_{\text{ionización}} = hcR_H = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \times 3,0 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} \times 10.957.781 \text{ m}^{-1} \\ \Delta E_{\text{ionización}} = 2,178 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 13,6 \text{ eV} \end{array} \right.$$

5) Calcula la longitud de onda de la línea del espectro emitida por el átomo de hidrógeno cuando el electrón realiza la transición entre los estados $n = 4$ y $n = 2$. [486,7 nm (azul)]

Respuesta:

$$\tilde{\nu}_{\text{emitida}} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \quad (n_2 > n_1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{\nu}_{\text{emitida}} = 109.577,81 \frac{1}{10^{-2} \text{ m}} \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right] = 2054583,9 \text{ m}^{-1} \\ \lambda_{\text{emitida}} = \frac{1}{\tilde{\nu}_{\text{emitida}}} = 4,867 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 486,7 \text{ nm} \end{array} \right.$$

6) Un cuerpo, de masa 50 g, y un electrón, de masa $9,1 \cdot 10^{-31}$ kg, llevan una velocidad de 300 m/s cada uno, con una incertidumbre del 0,01%. ¿Cuál será la exactitud fundamental con que se podrá determinar la posición de cada uno, si la posición y la velocidad se miden simultáneamente? [1,93 mm para el electrón y $3 \cdot 10^{-32}$ m para el cuerpo]

Respuesta:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} p_{\text{electrón}} = m_{\text{electrón}} v = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \times 300 \frac{\text{m}}{\text{s}} = 2,73 \cdot 10^{-28} \text{ kgms}^{-1} \\ \Delta p_{x(e)} = 2,73 \cdot 10^{-28} \text{ kgms}^{-1} \times \frac{0,01}{100} = 2,73 \cdot 10^{-32} \text{ kgms}^{-1} \\ \Delta x_{(e)} \geq \frac{\hbar}{4\pi \times \Delta p_{x(e)}} = 1,93 \cdot 10^{-3} \text{ m} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} p_{\text{objeto}} = m_{\text{objeto}} v = 0,050 \text{ kg} \times 300 \frac{\text{m}}{\text{s}} = 15 \text{ kgms}^{-1} \\ \Delta p_{x(\text{ob})} = 15 \text{ kgms}^{-1} \times \frac{0,01}{100} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ kgms}^{-1} \\ \Delta x_{(\text{ob})} \geq \frac{\hbar}{4\pi \times \Delta p_{x(e)}} = 3,52 \cdot 10^{-32} \text{ m} \end{array} \right.$$

7) Escribe los valores para el número cuántico magnético de las siguientes subcapas: a) $l = 0$; b) $5s$; c) $l = 3$; d) $4f$. [a) $m = 0$; b) $m = 0$; c) $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$; d) $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$]

Respuesta:

Los valores de m_l son $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$. Siendo $l = 0$ (s), 1 (p), 2 (d), 3 (d).

a) $m = 0$; b) $m = 0$; c) $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$; d) $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$

8) ¿Cuál de las series de números cuánticos son incorrectos y por qué?: a) $n = 3; l = 2; m = 0; s = +\frac{1}{2}$; b) $n = 2; l = 2; m = -1; s = -\frac{1}{2}$; c) $n = 6; l = 2; m = -2; s = +\frac{1}{2}$. [Es incorrecta la serie b) $n = 2; l = 2; m = -1; s = -\frac{1}{2}$].

Respuesta:

Los valores de $n = 1, 2, 3, 4, \dots$. Siendo los de l puede tener los valores $0, 1, \dots$ hasta $(n-1)$. Los valores de m_l $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$. Y los valores de s son $\pm \frac{1}{2}$.

Es incorrecta la serie b) $n = 2; l = 2; m = -1; s = -\frac{1}{2}$, ya que l puede ser hasta $n-1$.

9) Escribe las configuraciones electrónicas de: Na, Mg, Sc, P, V, Hg, Cu, Cr, Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , N^{3-} , Se^{2-} y I.

Respuesta:

Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; Mg: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$; Sc: $[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$; P: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$; V: $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$; Hg: $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$; Cu: $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$; Cr: $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$;

Ni^{2+} : $[\text{Ar}] 3d^8$; Pb^{2+} : $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$; Zn^{2+} : $[\text{Ar}] 3d^{10}$; N^{3-} : $1s^2 2s^2 2p^6$; Se^{2-} : $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^6$; I: $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^6$.

10) Predice las configuraciones electrónicas de: Si, B, C, In^+ , In^{3+} , Cu^+ , Cu^{2+} , O^{2-} ; P^{3-} .

Respuesta:

Si: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$; B: $1s^2 2s^2 2p^1$; C: $1s^2 2s^2 2p^2$; In^+ : $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2$; In^{3+} : $[\text{Kr}] 4d^{10}$; Cu^+ : $[\text{Ar}] 3d^{10}$; Cu^{2+} : $[\text{Ar}] 3d^9$; O^{2-} : $1s^2 2s^2 2p^6$; P^{3-} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

11) Explica cuál de los siguientes pares tiene mayor radio iónico: a) Mg^{2+} y Ca^{2+} ; b) O^{2-} y F^- ; c) Mg^{2+} y Al^{3+} ; d) O^{2-} y S^{2-} ; e) Cl y Cl; f) O^{2-} y N^{3-} . [Ca^{2+} ; O^{2-} ; Mg^{2+} ; S^{2-} ; Cl; N^{3-}]

Respuesta:

Mg^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6$; Ca^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

8O^{2-} : $1s^2 2s^2 2p^6$; 9F^- : $1s^2 2s^2 2p^6$.

12Mg^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6$; 13Al^{3+} : $1s^2 2s^2 2p^6$.

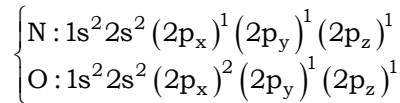
8O^{2-} : $1s^2 2s^2 2p^6$; 16S^{2-} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$; Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

8O^{2-} : $1s^2 2s^2 2p^6$; 7N^{3-} : $1s^2 2s^2 2p^6$

12) Explica la razón de la pequeña disminución en la energía de ionización entre el átomos de N, 1400 kJ/mol, y el átomo de O, 1310 kJ/mol.

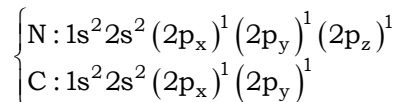
Respuesta:



La **configuración electrónica** del N es de subcapa semillena que por ser más estable presenta una energía de ionización relativamente alta.

13) Explica por qué hay una disminución en la afinidad electrónica entre los átomos de C (122 kJ/mol) y N (-7 kJ/mol)

Respuesta:



La **configuración electrónica** del N es de subcapa semillena que por ser más estable presenta una afinidad electrónica menor.

14) a) Analiza las aportaciones del tercer postulado del modelo atómico de Bohr. b) Analiza el significado físico y sus valores de los cuatro números cuánticos en el modelo mecánico-cuántico.

15) Especifica los electrones desapareados, si los tuviera, en la capa de valencia de: Be ; N ; F ; Mg²⁺ ; S ; Sc⁺ ; Cu⁺ ; Ar ; Ag⁺ ; I. [0, 3, 1, 0, 2, 2, 0, 0, 0]

16) Tomando como ejemplo los elementos del 2º período, analiza cómo varían el radio atómico, la energía de ionización, la afinidad electrónica y la electronegatividad.

17) La configuración electrónica general para los elementos del grupo 13 es ns² np¹. Escribe la configuración electrónica general para los elementos de los grupos 2 y 18. [ns²; ns² np⁶]

18) Escribe las configuraciones electrónicas fundamentales, a partir del gas noble anterior, de los siguientes átomos: Zn²⁺, Se²⁻, I, Y, P. [Ar3d¹⁰, Ar3d¹⁰4s²4p⁶, Kr4d¹⁰5s²5p⁶, Kr4d¹5s², Ne3s²3p³]

19) Analiza el modelo mecánico-cuántico en los átomos polieletrónicos: números cuánticos, tipos de orbitales y representación y sus niveles de energía.

20) Especifica los electrones desapareados, si los tuviera, de: K; Ti ; Br ; Ca²⁺ ; Se ; K¹⁺ ; Zn²⁺ ; Ne ; Ba²⁺ ; Br¹⁻ . [1, 2, 1, 0, 2, 0, 0, 0, 0, 0]

21) Analiza los factores de los que depende el radio atómico, la energía de ionización, la afinidad electrónica y la electronegatividad.

Datos para resolver los Problemas:

Los Pesos atómicos hay que consultarlos en la Tabla Periódica.

1J=1Pa·1m³=10⁻⁵bar·10³dm³=10⁻²bar·L; 1 atm=d_{Hg}·g·h=101.325Pa=1,01325bar.

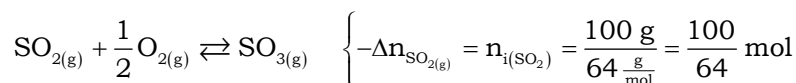
R=8,3144 J/(mol·K)=0,083144 bar·L·mol⁻¹·K⁻¹=0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹

1 bar; 25°C	O _{2(g)}	H _{2O(g)}	H _{2O(l)}	CO _{2(g)}	CH _{4(g)}	C ₂ H _{2(g)}	C ₂ H _{4(g)}	C ₃ H _{8(g)}	C ₄ H _{10(g)}	SO _{2(g)}	SO _{3(g)}	H _{2S(g)}	NH _{3(g)}	NO(g)
Δ _f H° (kJ/mol)	0	-242	-286	-394	-75	227	52	-104	-126	-297	-396	-21	-46	90
Δ _f G° (kJ/mol)	0	-229	-237	-394	-51	209	68	-23,5	-17	-300	-371	-34	-16,5	87
S° (J/mol·K)	205	189	70	214	186	201	220	270	310	248	257	205	192	211

Problemas de Termoquímica

1) Determina la energía desprendida cuando se queman totalmente 100 g de dióxido de azufre, en las condiciones estándar, para obtener trióxido de azufre. [-154,7 kJ]

Respuesta:

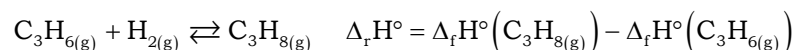


$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{SO}_{3(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{SO}_{2(g)}) = -396 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (-297 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) = -99 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$Q_p = \Delta_r H^\circ = -99 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times n_{i(\text{SO}_2)} = -99 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{100 \text{ g}}{64 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = -154,7 \text{ kJ}$$

2) En la combustión del etano C₃H_{8(g)} se desprenden 1560,2 kJ/mol, y en la del eteno C₃H_{6(g)} se desprenden 1411,3 kJ/mol. Calcula la entalpía de la reacción C₃H_{6(g)} + H_{2(g)} ⇌ C₃H_{8(g)}. [-137,1 kJ/mol]

Respuesta:



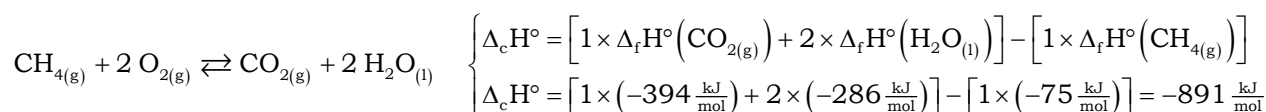
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_{8(g)} + 5 \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 3 \text{CO}_{2(g)} + 4 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \\ \Delta_c H^\circ = -1560,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = \left[3 \times \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(g)}) + 4 \times \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) \right] - \left[\Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_{8(g)}) \right] \\ \left[\Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_{8(g)}) \right] = \left[3 \times (-394 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) + 4 \times (-286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \right] + 1560,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -765,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_{6(g)} + \frac{9}{2} \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 3 \text{CO}_{2(g)} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \\ \Delta_c H^\circ = -1411,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = \left[3 \times \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(g)}) + 3 \times \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) \right] - \left[\Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_{6(g)}) \right] \\ \left[\Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_{6(g)}) \right] = \left[3 \times (-394 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) + 3 \times (-286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \right] + 1411,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -628,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{array} \right.$$

$$\text{C}_3\text{H}_{6(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_{8(g)} \quad \Delta_r H^\circ = -765,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (-628,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) = -137,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

3) Calcular el calor desarrollado al quemar un metro cúbico de metano en las condiciones estándar. [-35.962,6 kJ]

Respuesta:

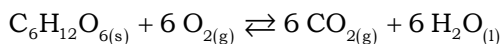


$$1 \text{ m}^3 \text{ CH}_{4(g)} \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ bar} \\ 298 \text{ K} \end{array} \right\} \Rightarrow n_{\text{CH}_{4(g)}} = \frac{pV}{RT} = \frac{1 \text{ bar} \times 1000 \text{ L}}{0,08314 \frac{\text{bar} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 298 \text{ K}} = 40,4 \text{ mol CH}_{4(g)}$$

$$Q_p = \Delta_c H = -891 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times 40,4 \text{ mol} = -35962,6 \text{ kJ}$$

4) En un calorímetro, de capacidad calorimétrica 641 J/K, se queman 0,3212 g de glucosa $C_6H_{12}O_{6(s)}$, a la temperatura de 298 K, aumentando esta en 7,793 K. Calcula: a) la energía interna molar estándar de combustión de la glucosa; b) la entalpía molar estándar de combustión de la glucosa; c) la entalpía estándar de formación de la glucosa. [a) $Q_v = -2799$ kJ/mol; b) $Q_p = Q_v$; c) -1280,8 kJ/mol]

Respuesta:



$$\text{Capacidad calorífica del calorímetro: } C_v = 641 \frac{J}{K} \left\{ C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \approx \frac{\Delta U}{\Delta T} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta T = 7,793 \text{ K} \\ (\Delta U)_{\text{calorímetro}} = C_v \Delta T = 641 \frac{J}{K} \times 7,793 \text{ K} = 4995,3 \text{ J} \end{array} \right.$$

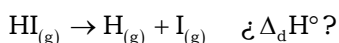
$$Q_v = (\Delta U)_{C_6H_{12}O_6} = -(\Delta U)_{\text{calorímetro}} = -\frac{4995,3 \text{ J}}{0,3212 \text{ g } C_6H_{12}O_6} = -\frac{4,995 \text{ kJ}}{\frac{180 \frac{g}{\text{mol}} C_6H_{12}O_6}} = -2799,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$Q_p = \Delta H = Q_v + \Delta v_{\text{gases}} \times R \times T \quad \left\{ \begin{array}{l} Q_v = -2799,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \Delta v_{\text{gases}} = 6 - 6 = 0 \end{array} \right\} \quad \Delta H = Q_v = -2799,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

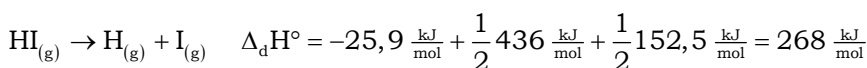
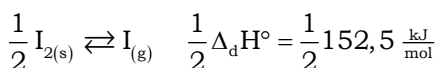
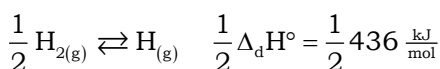
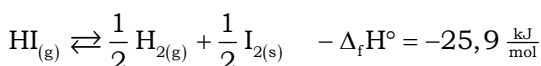
$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta_c H^\circ = -2799,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = \left[6 \times \Delta_f H^\circ(CO_{2(g)}) + 6 \times \Delta_f H^\circ(H_2O_{(l)}) \right] - \left[\Delta_f H^\circ(C_6H_{12}O_{6(s)}) \right] \\ \left[\Delta_f H^\circ(C_6H_{12}O_{6(s)}) \right] = +2799,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + \left[6 \times (-394 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) + 6 \times (-286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \right] = -1280,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{array} \right.$$

5) Calcula la entalpía de disociación del enlace H-I y la energía interna de disociación del mismo enlace en el yoduro de hidrógeno. Datos: entalpía de formación del $HI_{(g)}$ (25,94 kJ/mol), entalpía de disociación del $H_{2(g)}$ (436 kJ/mol), entalpía de disociación del $I_{2(s)}$ (152,5 kJ/mol). [268 kJ/mol; 265,5 kJ/mol]

Respuesta:



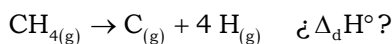
$$\text{Datos: } \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} H_{2(g)} + \frac{1}{2} I_{2(s)} \rightleftharpoons HI_{(g)} \quad \Delta_f H^\circ = 25,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ H_{2(g)} \rightleftharpoons 2 H_{(g)} \quad \Delta_d H^\circ = 436 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ I_{2(s)} \rightleftharpoons 2 I_{(g)} \quad \Delta_d H^\circ = 152,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{array} \right.$$



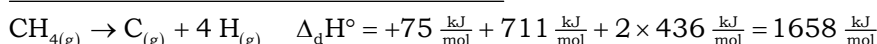
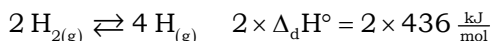
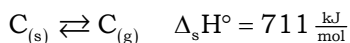
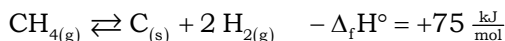
$$\Delta_d U^\circ = \Delta_d H^\circ - \Delta v_g RT \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta_d H^\circ = 268 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \Delta v_{\text{gases}} = 2 - 1 = 1 \\ R = 8,314 \cdot 10^{-3} \frac{J}{\text{mol} \cdot K} \\ T = 298 \text{ K} \end{array} \right\} \quad \Delta_d U^\circ = 265,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

6) Calcula la entalpía de disociación del enlace C-H en la molécula de metano mediante el proceso $CH_{4(g)} \rightarrow C_{(g)} + 4 H_{(g)}$. Datos: entalpía de sublimación del $C_{(s)}$ (711 kJ/mol), entalpía de disociación del $H_{2(g)}$ (436 kJ/mol). [414,5 kJ/mol]

Respuesta:



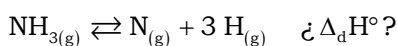
$$\text{Datos: } \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_{(s)} + 2 \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_{4(g)} \quad \Delta_f \text{H}^\circ = -75 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{H}_{(g)} \quad \Delta_d \text{H}^\circ = 436 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \text{C}_{(s)} \rightleftharpoons \text{C}_{(g)} \quad \Delta_s \text{H}^\circ = 711 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{array} \right\}$$



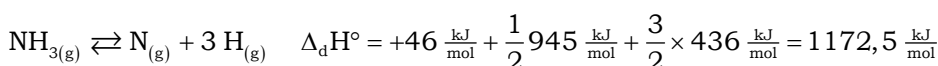
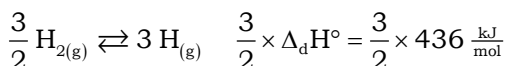
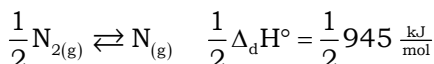
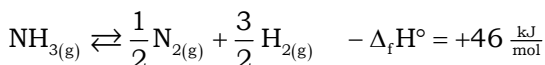
$$\Delta_d \text{H}^\circ (\text{C-H}) = \frac{1}{4} 1658 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 414,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

7) Calcula: a) la entalpía de atomización del amoníaco $\text{NH}_{3(g)} \rightarrow \text{N}_{(g)} + 3 \text{H}_{(g)}$; b) la energía interna del anterior proceso. Datos: la entalpía de disociación de enlace del $\text{H}_{2(g)}$ es de $436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y la del $\text{N}_{2(g)}$ es de $945 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. [a) $1172,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; b) $1165 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]

Respuesta:



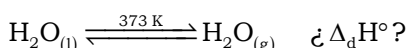
$$\text{Datos: } \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} \text{N}_{2(g)} + \frac{3}{2} \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(g)} \quad \Delta_f \text{H}^\circ = -46 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{H}_{(g)} \quad \Delta_d \text{H}^\circ = 436 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \text{N}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{N}_{(g)} \quad \Delta_d \text{H}^\circ = 945 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{array} \right\}$$



$$\Delta_d U^\circ = \Delta_d \text{H}^\circ - \Delta v_{\text{gases}} \times R \times T \left\{ \begin{array}{l} \Delta_d \text{H}^\circ = 1172,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \Delta v_{\text{gases}} = (1+3) - 1 = 3 \\ R = 8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \\ T = 298 \text{ K} \end{array} \right\} \Delta_d U^\circ = 1165 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

8) Cuando una corriente eléctrica de intensidad $0,50 \text{ A}$ conectada a una tensión de 12 V pasa durante 300 s por una resistencia en contacto térmico con agua líquida, se evaporan $0,798 \text{ g}$ de agua. Calcula la variación de energía interna molar, el trabajo realizado sobre el sistema y por el sistema y el cambio de entalpía en el punto de ebullición. [$Q_V=37,5 \text{ kJ/mol}$; $W'_{\text{por}}=-W_{\text{sobre}}=3,1 \text{ kJ/mol}$; $Q_P=40,6 \text{ kJ/mol}$]

Respuesta:



$$Q_p = \frac{W_{\text{el}}}{m} = \frac{\Delta V \cdot i \cdot t}{m} = \frac{12 \text{ V} \times 0,5 \text{ A} \times 300 \text{ s}}{0,798 \text{ g H}_2\text{O}} = \frac{1800 \text{ J}}{0,798 \text{ g H}_2\text{O}} = \frac{1,8 \text{ kJ}}{0,798 \text{ g H}_2\text{O}} = 40,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

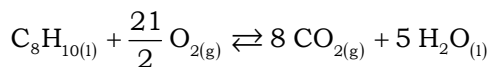
$$\frac{18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ H}_2\text{O}}$$

$$W'_{\text{por}} = \Delta v_{\text{gases}} \cdot R \cdot T = 1 \times 8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 373 \text{ K} = 3,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -W_{\text{sobre}}$$

$$Q_V = Q_p - W'_{\text{por}} = 40,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 3,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 37,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

9) Calcula la entalpía molar estándar de combustión del etilbenceno, que es líquido a 1 bar y a 25°C, y el trabajo realizado sobre el sistema en la combustión. Dato: $\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{CH}_3) = -12,5 \text{ kJ/mol}$. [-4569,5 kJ/mol; 6,2 kJ/mol]

Respuesta:

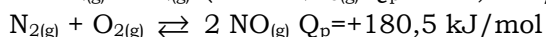
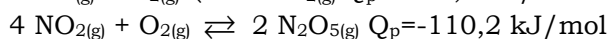
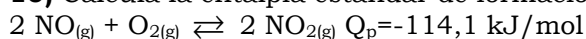


$$\left[\Delta_c H^\circ = \left[8 \times \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(g)}) + 5 \times \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) \right] - \left[1 \times \Delta_f H^\circ(\text{C}_8\text{H}_{10(l)}) \right] \right]$$

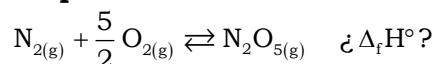
$$\left[\Delta_c H^\circ = \left[8 \times \left(-394 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + 5 \times \left(-286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \right] - \left[1 \times \left(-12,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \right] = -4569,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$$

$$W_{\text{sobre}} = -W'_{\text{por}} = -\Delta v_{\text{gases}} RT = -(8 - 10,5) \times 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 298 \text{ K} = 6193,9 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 6,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

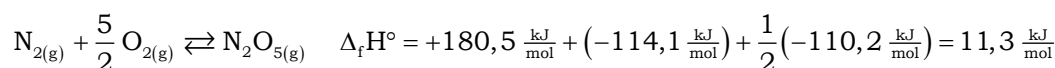
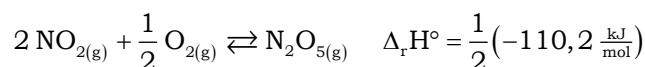
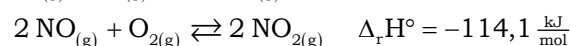
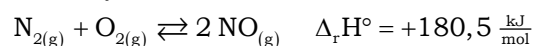
10) Calcula la entalpía estándar de formación del $\text{N}_2\text{O}_{5(g)}$ [11,3 kJ/mol] a partir de:



Respuesta:

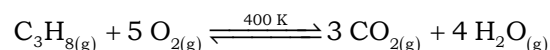


$$\text{Datos} \left\{ \begin{array}{l} 2 \text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{2(g)} \quad \Delta_f H^\circ = -114,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ 4 \text{NO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{N}_2\text{O}_{5(g)} \quad \Delta_f H^\circ = -110,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \text{N}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{(g)} \quad \Delta_f H^\circ = +180,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{array} \right.$$



11) Calcula la entalpía y la energía interna en la combustión del propano gas a la presión de 1 bar y a la temperatura de 400 K. Considera que el calor de la reacción no varía con la temperatura. [$Q_p = -2046 \text{ kJ/mol}$; $Q_v = -2049 \text{ kJ/mol}$]

Respuesta:



$$\left[\Delta_c H^\circ = \left[3 \times \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(g)}) + 4 \times \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) \right] - \left[1 \times \Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_{8(g)}) \right] \right]$$

$$\left[\Delta_c H^\circ = \left[3 \times \left(-394 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + 4 \times \left(-242 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \right] - \left[1 \times \left(-104 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \right] = -2046 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$$

$$\Delta_c U^\circ = \Delta_c H^\circ - W'_{\text{por}}$$

$$W'_{\text{por}} = \Delta v_{\text{gases}} RT = \left[(3 + 4) - (1 + 5) \right] \times 8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 400 \text{ K} = 3,326 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_c U^\circ = -2046 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 19,95 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -2049 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

12) Una muestra de 25 g de metano gas a 250 K y 18,5 bar se expande isotérmicamente hasta alcanzar la presión de 2,5 bar. Si el gas obedece la ley de los gases perfectos, es decir, que la variación de energía interna es cero en procesos isotérmicos, calcula el cambio de entropía del proceso. [+26 J/K].

Respuesta:

$$\Delta U = \Delta H - W'_{\text{por}} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Si } \Delta T = 0 \\ \Delta U = 0 \end{array} \right\} \quad \Delta H = W'_{\text{por}} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\{p_1 V_1 = p_2 V_2\} \quad W'_{\text{por}} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

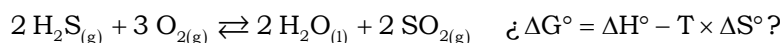
$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{25 \text{ g}}{16 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \times 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times \ln \frac{18,5 \text{ bar}}{2,5 \text{ bar}} = 26,0 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

13) La cantidad de calor requerido para vaporizar un mol de cloruro de metilo en estado líquido y en su punto de ebullición (334,88 K) es de 29,4 kJ/mol. Calcula la entropía molar de vaporización a 334,88 K. [0,0878 kJ·mol⁻¹·K⁻¹].

Respuesta: $\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{29,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{334,88 \text{ K}} = 8,78 \cdot 10^{-2} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$

14) Sea la reacción: 2 H₂S_(g) + 3 O_{2(g)} ⇌ 2 H₂O_(l) + 2 SO_{2(g)}. Calcula, en las condiciones estándar, el cambio de entalpía, el cambio de entropía y la energía libre o función de Gibbs. Dato: S°(O_{2(g)}) = 0,205 kJ·mol⁻¹·K⁻¹ [Q_p = -1124 kJ·mol⁻¹; Δ_rS° = -0,386 kJ·mol⁻¹·K⁻¹; Δ_rG° = -1008 kJ·mol⁻¹].

Respuesta: El problema se puede hacer de dos formas. Una con los datos de entalpías de formación y de entropías. La otra con las energías libres de formación.



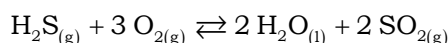
$$\left[\Delta_r H^\circ = \left[2 \times \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) + 2 \times \Delta_f H^\circ(\text{SO}_{2(g)}) \right] - \left[2 \times \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{S}_{(g)}) \right] \right]$$

$$\left[\Delta_r H^\circ = \left[2 \times (-286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) + 2 \times (-297 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \right] - \left[2 \times (-21 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \right] = -1124 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$$

$$\left[\Delta_r S^\circ = \left[2 \times S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) + 2 \times S^\circ(\text{SO}_{2(g)}) \right] - \left[2 \times S^\circ(\text{H}_2\text{S}_{(g)}) + 3 \times S^\circ(\text{O}_{2(g)}) \right] \right]$$

$$\left[\Delta_r S^\circ = \left[2 \times (0,070 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}}) + 2 \times (0,248 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}}) \right] - \left[2 \times (0,205 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}}) + 3 \times (0,205 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}}) \right] = -0,389 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \right]$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ = -1124 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \left[298 \text{ K} \times (-0,389 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}}) \right] = -1008 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

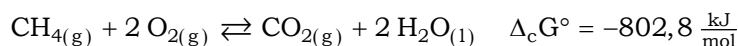


$$\left[\Delta_r G^\circ = \left[2 \times \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) + 2 \times \Delta_f G^\circ(\text{SO}_{2(g)}) \right] - \left[2 \times \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{S}_{(g)}) \right] \right]$$

$$\left[\Delta_r G^\circ = \left[2 \times (-237 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) + 2 \times (-300 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \right] - \left[2 \times (-34 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \right] = -1006 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$$

15) Las células de combustible se diseñan para extraer trabajo eléctrico desde la reacción directa de combustibles muy asequibles. Desde el punto de vista termodinámico podemos hacer una valoración de la cantidad máxima de trabajo eléctrico extraíble desde varias reacciones. El metano y el oxígeno son combustibles muy asequibles. ¿Cuál es el trabajo máximo eléctrico, el trabajo mecánico y el trabajo máximo disponibles desde la reacción bajo condiciones estándar a 25°C?. Dato de la reacción: CH_{4(g)} + 2 O_{2(g)} ⇌ CO_{2(g)} + 2 H₂O_(l) Δ_rG° = -802,8 kJ/mol. [W_e' = 802,8 kJ/mol; W_m' = -4,9 kJ/mol; W_{máx}' = 798 kJ/mol]

Respuesta:



$$\Delta_r G = -W'_{\text{por}(\text{eléctrico})} = -Q \cdot \Delta V = -It \cdot \varepsilon = W_{\text{sobre}(\text{eléctrico})}$$

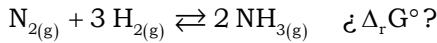
$$W'_{\text{por}(\text{eléctrico})} = 802,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$W'_{\text{por}(\text{mecánico})} = \Delta v_{\text{gases}} RT = (1 - 3) \times 8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 298 \text{ K} = -4,96 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$W'_{\text{por}(\text{máximo})} = W'_{\text{por}(\text{eléctrico})} + W'_{\text{por}(\text{mecánico})} = 802,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 4,96 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 797,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

16) Sea la siguiente reacción N_{2(g)} + 3 H_{2(g)} ⇌ 2 NH_{3(g)}. Calcula: a) la energía libre de la reacción a la presión estándar de 1 bar y a las temperaturas de 298 K, de 500 K y de 100 K; b) la temperatura a la que la reacción deja de ser espontánea; c) la entropía de la reacción a 298 K. Considera que la entalpía de la reacción permanece constante con la temperatura. [a) -33 kJ/mol; 6,99 kJ/mol y -72,2 kJ/mol; b) 460 K; c) -199 J·mol⁻¹·K⁻¹].

Respuesta:



$$T=298 \text{ K: } \begin{cases} \Delta_r H^\circ = \left[2 \times \Delta_f H^\circ(\text{NH}_{3(g)}) \right] = 2 \times (-46 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) = -92 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \Delta_r G^\circ = \left[2 \times \Delta_f G^\circ(\text{NH}_{3(g)}) \right] = 2 \times (-16,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) = -33 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{cases}$$

$$T=500 \text{ K: } \begin{cases} \Delta_r H^\circ = -92 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \frac{\Delta_r G_f^\circ}{T_f} = \frac{\Delta_r G_i^\circ}{T_i} + \Delta_r H^\circ \left[\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i} \right] \\ \Delta_r G_{500}^\circ = 500 \text{ K} \times \left[\frac{(-33 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})}{298 \text{ K}} + (-92 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \left(\frac{1}{500 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right) \right] = +6,99 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{cases}$$

$$T=100 \text{ K: } \begin{cases} \Delta_r H^\circ = -92 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \frac{\Delta_r G_f^\circ}{T_f} = \frac{\Delta_r G_i^\circ}{T_i} + \Delta_r H^\circ \left[\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i} \right] \\ \Delta_r G_{100}^\circ = 100 \text{ K} \times \left[\frac{(-33 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})}{298 \text{ K}} + (-92 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \left(\frac{1}{100 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right) \right] = -72,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{cases}$$

$$\text{No Espontánea: } \Delta_r G_f^\circ = T_f \times \left[\frac{\Delta_r G_i^\circ}{T_i} + \Delta_r H^\circ \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i} \right) \right] \geq 0$$

$$T \times \left[\frac{(-33 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})}{298 \text{ K}} + (-92 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right) \right] \geq 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{(-33)T}{298} - 92 \cdot T \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \geq 0 \\ \frac{(-33)T}{298} - 92 + \frac{92 \cdot T}{298} \geq 0 \\ 0,20 \cdot T - 92 \geq 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ T \geq \frac{92}{0,20} = 460 \text{ K} \right.$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ}{T} = \frac{-92 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (-33 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})}{298 \text{ K}} = -0,20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

17) Sea la siguiente reacción: $4 \text{NH}_{3(g)} + 5 \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 4 \text{NO}_{(g)} + 6 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$. Calcula: a) la entalpía de reacción; b) el trabajo producido por la reacción y sobre la reacción; c) el calor desarrollado a volumen constante; d) la energía libre de la reacción; e) la entropía de la reacción. [a) -1172 kJ/mol; b) -12,4 kJ/mol; c) -1159,6 kJ/mol; d) -1008 kJ/mol; e) -0,55 kJ·mol⁻¹·K⁻¹]

Respuesta:



$$\begin{cases} \Delta_r H^\circ = \left[4 \times \Delta_f H^\circ(\text{NO}_{(g)}) + 6 \times \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) \right] - \left[4 \times \Delta_f H^\circ(\text{NH}_{3(g)}) \right] \\ \Delta_r H^\circ = \left[4 \times (90 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) + 6 \times (-286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \right] - \left[4 \times (-46 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \right] = -1172 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{cases}$$

$$W'_{\text{por(mecánico)}} = \Delta v_{\text{gases}} RT = (4 - 9) \times 8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 298 \text{ K} = -12,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$Q_v = \Delta_r U^\circ = \Delta_r H^\circ - W'_{\text{por}} = -1172 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (-12,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) = -1159,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

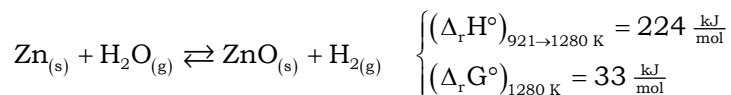
$$\begin{cases} \Delta_r G^\circ = \left[4 \times \Delta_f G^\circ(\text{NO}_{(g)}) + 6 \times \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) \right] - \left[4 \times \Delta_f G^\circ(\text{NH}_{3(g)}) \right] \\ \Delta_r G^\circ = \left[4 \times (87 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) + 6 \times (-237 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \right] - \left[4 \times (-16,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \right] = -1008 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{cases}$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ}{T} = \frac{-1172 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (-1008 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})}{298 \text{ K}} = -0,55 \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

18) Sea la reacción: $\text{Zn}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{ZnO}_{(s)} + \text{H}_{2(g)}$. La entalpía de la reacción si se realiza en el intervalo de temperatura de 921 a 1280 K es igual a $\Delta_r H^\circ = 224 \text{ kJ/mol}$. Siendo la energía de Gibbs molar estándar (1280 K) $\Delta_r G^\circ = 33 \text{ kJ/mol}$. Considera que el cambio de entalpía molar estándar permanece constante (224 kJ/mol) cuando se incrementa la temperatura. Calcula: a) el incremento de entropía de la reacción a 1280 K; b) la temperatura a la cual la reacción empieza a ser espontánea. [a) $0,15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; b) 1501,15 K]

Respuesta:



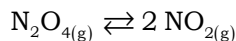
$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ}{T} = \frac{224 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 33 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{1280 \text{ K}} = 0,15 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

$$\text{Espontánea: } \Delta_r G^\circ < 0 \quad \begin{cases} \frac{\Delta_r G^\circ_{T_f}}{T_f} = \frac{\Delta_r G^\circ_{T_i}}{T_i} + \Delta_r H^\circ \left[\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i} \right] \\ \Delta_r G^\circ_{T_f} = T \times \left[\frac{(33 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})}{1280 \text{ K}} + (224 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{1280 \text{ K}} \right) \right] < 0 \end{cases}$$

$$\left. \begin{cases} \frac{T \cdot 33}{1280} + T \cdot 224 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{1280} \right) < 0 \\ \frac{T \cdot 33}{1280} + 224 - \frac{T \cdot 224}{1280} < 0 \\ -\frac{T \cdot 191}{1280} + 224 < 0 \end{cases} \right\} \Rightarrow \begin{cases} \frac{T \cdot 191}{1280} - 224 > 0 \\ T > \frac{224}{\frac{191}{1280}} = 1501,15 \text{ K} \end{cases}$$

Problemas de equilibrio químico

19) En un matraz de volumen 1 L, en el que se ha hecho el vacío, se introducen 0,0724 mol de $N_2O_{4(g)}$ y se alcanza la temperatura de $35^\circ C$. Parte del compuesto se disocia $NO_{2(g)}$. Cuando se alcanza el equilibrio químico la presión total es de 2,1718 atm. Calcula el grado de disociación del $N_2O_{4(g)}$ y la presión parcial del $NO_{2(g)}$. [0,19 y 0,69 atm]

Respuesta:

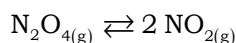
Sistema en equilibrio	$N_2O_{4(g)}$	$2 NO_{2(g)}$
sustancia inicial	n_i	0 mol
sustancia equilibrio	$n_i - x$	$2 \cdot x$
equilibrio si $\alpha = \frac{x}{n_i}$	$n_i (1 - \alpha)$	$2 \cdot n_i \cdot \alpha$
presión equilibrio	$\left[n_i (1 - \alpha) \frac{RT}{V} \right]$	$\left[2 \cdot n_i \cdot \alpha \frac{RT}{V} \right]$

Sistema en equilibrio	$N_2O_{4(g)}$	$2 NO_{2(g)}$
sustancia inicial	0,0724 mol	0 mol
sustancia equilibrio	$0,0724 - x$	$2 \cdot x$
equilibrio si $\alpha = \frac{x}{0,0724}$	$0,0724(1 - \alpha)$	$2 \cdot 0,0724 \cdot \alpha$
presión equilibrio	$\left[0,0724(1 - \alpha) \frac{RT}{V} \right]$	$\left[2 \cdot 0,0724 \cdot \alpha \frac{RT}{V} \right]$

$$\left. \begin{aligned} P_{\text{total}} &= P_{N_2O_4} + P_{NO_2} = \left[0,0724(1 - \alpha) \frac{RT}{V} \right] + \left[2 \cdot 0,0724 \cdot \alpha \frac{RT}{V} \right] \\ P_{\text{total}} &= 0,0724 \frac{RT}{V} (1 - \alpha + 2\alpha) = 0,0724 \frac{RT}{V} (1 + \alpha) \\ (1 + \alpha) &= \frac{P_{\text{total}} \cdot V}{0,0724 \cdot R} = \frac{2,1718 \text{ atm} \times 1 \text{ L}}{0,0724 \text{ mol} \times 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times (273 + 35) \text{ K}} = 1,19 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \alpha = 0,19$$

$$P_{NO_2} = \left[2 \cdot 0,0724 \cdot \alpha \frac{RT}{V} \right] = 0,69 \text{ atm}$$

20) En un recipiente a $60^\circ C$ hay una cierta cantidad de N_2O_4 y el sistema evoluciona, sin variar la temperatura, hasta el siguiente equilibrio químico: $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2 NO_{2(g)}$. Sabemos que la densidad inicial del $N_2O_{4(g)}$ es de 2,08 g/L y cuando se alcanza el equilibrio la presión total es de 1atm. Calcula: a) el grado de disociación del N_2O_4 ; b) la K_P a $60^\circ C$. [0,62 y 2,5]

Respuesta:

Sistema en equilibrio	$N_2O_{4(g)}$	$2 NO_{2(g)}$
sustancia inicial	n_i	0 mol
sustancia equilibrio	$n_i - x$	$2 \cdot x$
equilibrio si $\alpha = \frac{x}{n_i}$	$n_i (1 - \alpha)$	$2 \cdot n_i \cdot \alpha$
presión equilibrio	$\left[n_i (1 - \alpha) \frac{RT}{V} \right]$	$\left[2 \cdot n_i \cdot \alpha \frac{RT}{V} \right]$

$$\left\{ \begin{array}{l} P_{\text{total}} = p_{N_2O_4} + p_{NO_2} = \left[n_i (1 - \alpha) \frac{RT}{V} \right] + \left[2 \cdot n_i \cdot \alpha \frac{RT}{V} \right] = n_i (1 + \alpha) \frac{RT}{V} \\ m_{i(N_2O_4)} = m_{\text{eq}(N_2O_4)} + m_{\text{eq}(NO_2)} \\ d_{\text{eq}(N_2O_4+NO_2)} = \frac{m_{\text{eq}(N_2O_4)} + m_{\text{eq}(NO_2)}}{V} = \frac{m_{i(N_2O_4)}}{V} = 2,08 \frac{\text{g}}{\text{L}} \\ P_{\text{total}} = \frac{m_{i(N_2O_4)}}{Pm(N_2O_4)} \frac{RT}{V} (1 + \alpha) = \frac{d_{\text{eq}(N_2O_4+NO_2)} RT}{Pm(N_2O_4)} (1 + \alpha) \end{array} \right.$$

$$\left\{ (1 + \alpha) = \frac{p_{\text{total}} \times Pm(N_2O_4)}{d_{\text{eq}(N_2O_4+NO_2)} \times R \times T} = \frac{1 \text{ atm} \times 92 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{2,08 \frac{\text{g}}{\text{L}} \times 0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times (273 + 60) \text{ K}} = 1,62 \Rightarrow \alpha = 0,62 \right.$$

$$K_P = \frac{\left(\frac{p_{NO_2}}{p^\circ} \right)^2}{\left(\frac{p_{N_2O_4}}{p^\circ} \right)^1} \left\{ \begin{array}{l} p_{NO_2} = \chi_{NO_2} \cdot p_{\text{total}} = \frac{n_{NO_2}}{n_{N_2O_4} + n_{NO_2}} \cdot p_{\text{total}} = \frac{2n_i\alpha}{n_i(1+\alpha)} \cdot p_{\text{total}} = \frac{2 \times 0,62}{1 + 0,62} \times 1 \text{ atm} = 0,765 \text{ atm} \\ p_{N_2O_4} = p_{\text{total}} - p_{NO_2} = 0,235 \text{ atm} \end{array} \right.$$

$$K_P = \frac{\left(\frac{p_{NO_2}}{p^\circ} \right)^2}{\left(\frac{p_{N_2O_4}}{p^\circ} \right)^1} = K_P = \frac{\left(\frac{0,765 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} \right)^2}{\left(\frac{0,235 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} \right)^1} = 2,5$$

21) Sea la reacción en equilibrio: $PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$. Calcula la constante de equilibrio siendo la presión externa de 1 bar: a) si $T=298,15 \text{ K}$; b) si $T=500 \text{ K}$. Datos de la reacción anterior: $\Delta_r H^\circ = 87,9 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_r G^\circ = 37,2 \text{ kJ/mol}$. [a) $3,04 \cdot 10^{-7}$; b) 0,501]

Respuesta:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}} \left\{ \begin{array}{l} \ln K_{\text{eq}} = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = -\frac{37,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 298,15 \text{ K}} = -15 \\ K_{\text{eq}} = e^{\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \right)} = 3,04 \cdot 10^{-7} \end{array} \right.$$

$$\ln \frac{K_{\text{eq}2}}{K_{\text{eq}1}} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

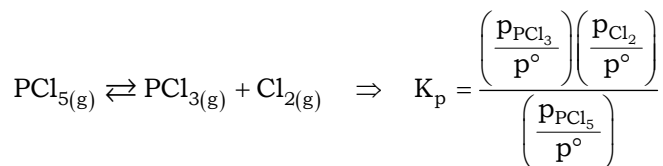
$$\ln K_{\text{eq}(500)} = \ln K_{\text{eq}(298)} - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] = -15 - \frac{87,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} \times \left[\frac{1}{500 \text{ K}} - \frac{1}{298,15 \text{ K}} \right] = -0,68$$

$$K_{\text{eq}(500)} = 0,50$$

22) En un recipiente de volumen 10 L se introducen 3 mol de $PCl_{5(g)}$. Se eleva la temperatura hasta 500 K y se produce el siguiente equilibrio químico: $PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$. Calcula: a) el grado de disociación del $PCl_{5(g)}$ una vez alcanzado el equilibrio; b) la presión total de la mezcla en equilibrio; c) la fracción molar del $Cl_{2(g)}$ en el equilibrio; d) el grado de disociación del $PCl_{5(g)}$ y la K_P si se

duplica la presión total de la mezcla en equilibrio. Datos: $K_p(500\text{ K})=0,501$; $R=0,08314\text{ bar}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ [a) 0,18; b) 14,7 bar; c) 0,15; d) 0,13]

Respuesta:



Sistema	$\text{PCl}_{5(g)}$	$\text{PCl}_{3(g)}$	$\text{Cl}_{2(g)}$
Sustancia inicial	3 mol	0	0
Sustancia equilibrio	$3 - x$	x	x
Sustancia equilibrio con $\alpha = \frac{x}{n_i}$	$3(1 - \alpha)$	$3 \cdot \alpha$	$3 \cdot \alpha$
Fracción molar equilibrio	$\frac{3(1 - \alpha)}{3(1 + \alpha)}$	$\frac{3\alpha}{3(1 + \alpha)}$	$\frac{3\alpha}{3(1 + \alpha)}$
Presión equilibrio	$\frac{3(1 - \alpha)RT}{V}$	$\frac{3\alpha RT}{V}$	$\frac{3\alpha RT}{V}$

$$K_p = \frac{p_{\text{PCl}_3} \times p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}} (p^\circ)^{-1} = \frac{\frac{3\alpha RT}{V} \times \frac{3\alpha RT}{V}}{\frac{3(1 - \alpha)RT}{V}} (p^\circ)^{-1} = \frac{3\alpha^2 RT}{(1 - \alpha)(p^\circ)} = \frac{3\alpha^2 RT}{(1 - \alpha)V(p^\circ)}$$

$$\frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)} = \frac{K_p V(p^\circ)}{3RT} = \frac{0,5 \times 10\text{ L} \times 1\text{ bar}}{3\text{ mol} \times 0,08314 \frac{\text{bar}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 500\text{ K}} = 0,040$$

$$\alpha^2 + 0,040\alpha - 0,040 = 0 \quad \left\{ \alpha = \frac{-0,040 + \sqrt{0,040^2 + 4 \times 0,040}}{2} = 0,18 \right.$$

$$P_{\text{total}} = p_{\text{PCl}_5} + p_{\text{PCl}_3} + p_{\text{Cl}_2} = \frac{3(1 - \alpha)RT}{V} + \frac{3\alpha RT}{V} + \frac{3\alpha RT}{V} = \frac{3(1 + \alpha)RT}{V}$$

$$P_{\text{total}} = \frac{3\text{ mol} \times 1,18 \times 0,08314 \frac{\text{bar}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 500\text{ K}}{10\text{ L}} = 14,7\text{ bar}$$

$$\chi_{\text{Cl}_2} = \frac{3\alpha}{3(1 + \alpha)} = 0,15$$

$$K_p = \frac{p_{\text{PCl}_3} \times p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}} (p^\circ)^{-1} = \frac{(\chi_{\text{PCl}_3} \cdot p_{\text{total}}) \times (\chi_{\text{Cl}_2} \cdot p_{\text{total}})}{(\chi_{\text{PCl}_5} \cdot p_{\text{total}})} (p^\circ)^{-1} = \frac{\chi_{\text{PCl}_3} \times \chi_{\text{Cl}_2}}{\chi_{\text{PCl}_5}} \times \frac{p_{\text{total}}}{p^\circ}$$

$$K_p = \frac{\frac{\alpha}{(1 + \alpha)} \times \frac{\alpha}{(1 + \alpha)}}{\frac{1 - \alpha}{(1 + \alpha)}} \times \frac{p_{\text{total}}}{p^\circ} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \times \frac{p_{\text{total}}}{p^\circ} = \frac{\alpha'^2}{1 - \alpha'^2} \times \frac{2 \times p_{\text{total}}}{p^\circ}$$

$$\frac{\alpha'^2}{1 - \alpha'^2} = \frac{1}{2} \times \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} = \frac{1}{2} \times \frac{0,18^2}{1 - 0,18^2} = 0,0167 \quad \left\{ \alpha'^2(1 + 0,0167) = 0,0167 \right.$$

$$\left. \alpha' = 0,13 \right.$$

23) La formación del amoníaco: $\frac{1}{2} \text{N}_{2(g)} + 3 \frac{1}{2} \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(g)}$ $\Delta_r G^\circ(\text{NH}_{3(g)}) = -16,5\text{ kJ/mol}$. Calcula la constante de equilibrio en las condiciones estándar para: a) la reacción dada anteriormente; b) la reacción $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_{3(g)}$; c) la reacción $\text{NH}_{3(g)} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{N}_{2(g)} + 3 \frac{1}{2} \text{H}_{2(g)}$. Posteriormente, analiza el efecto que sobre el equilibrio de síntesis del amoníaco tendría un aumento de la presión total y un aumento de la temperatura. [a) 777,7; b) 604883; c) 0,0013]

Respuesta:

$$\frac{1}{2} \text{N}_{2(\text{g})} + \frac{3}{2} \text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(\text{g})} \quad \Delta_r G^\circ = -16,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln K_{\text{eq}} = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = -\frac{(-16,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})}{8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 298,15 \text{ K}} = 6,656 \\ K_{\text{eq}} = e^{\left(\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)} = 777,7 \end{array} \right.$$

$$\text{N}_{2(\text{g})} + 3 \text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_{3(\text{g})} \quad \Delta_r G^\circ = 2 \times (-16,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) = -33 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln K_{\text{eq}} = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = -\frac{(-33 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})}{8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 298,15 \text{ K}} = 13,31 \\ K_{\text{eq}} = e^{\left(\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)} = 604883 \end{array} \right.$$

$$\text{NH}_{3(\text{g})} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{N}_{2(\text{g})} + \frac{3}{2} \text{H}_{2(\text{g})} \quad \Delta_r G^\circ = +16,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln K_{\text{eq}} = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = -\frac{(+16,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})}{8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 298,15 \text{ K}} = -6,656 \\ K_{\text{eq}} = e^{\left(\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)} = 1,3 \cdot 10^{-3} \end{array} \right.$$

24) En un recipiente de 2 L hay 9,2 g de $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{g})}$ y se calienta hasta 600 K. Siendo la reacción $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{2(\text{g})}$ $\Delta_r H^\circ = 58,0 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_r G^\circ = -48,8 \text{ kJ/mol}$. Suponemos que la entalpía de la reacción no varía con la temperatura. Calcula: a) la K_p en dichas condiciones; b) el grado de disociación del $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{g})}$; c) la presión parcial del $\text{NO}_{2(\text{g})}$; d) la presión parcial del $\text{NO}_{2(\text{g})}$ en el nuevo equilibrio que se obtendría a la temperatura de 298 K. [a) 17.724; b) 0,99; c) 4,95 bar; d) 1 bar]

Respuesta:

$$\text{N}_2\text{O}_{4(\text{g})} \xrightleftharpoons{600 \text{ K}} 2 \text{NO}_{2(\text{g})} \left\{ \begin{array}{l} \Delta_r H^\circ = 58 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \Delta_r G^\circ = -48,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p \\ K_p = e^{\left(\frac{-48,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 600 \text{ K}}\right)} = 17724 \end{array} \right.$$

Sistema en equilibrio	$\text{N}_2\text{O}_{4(\text{g})}$	$2 \text{NO}_{2(\text{g})}$
sustancia inicial	0,1 mol	0 mol
sustancia equilibrio	$0,1 - x$	$2 \cdot x$
equilibrio $\left(\alpha = \frac{x}{0,1 \text{ mol}}\right)$	$0,1(1 - \alpha)$	$2 \cdot 0,1 \cdot \alpha$
presión en equilibrio	$\left[0,1(1 - \alpha) \frac{RT}{V}\right]$	$\left[2 \cdot 0,1 \cdot \alpha \frac{RT}{V}\right]$

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} (p^\circ)^{-1} \left\{ \begin{array}{l} p_{\text{NO}_2} = 0,2 \cdot \alpha \frac{RT}{V} \\ p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,1(1 - \alpha) \frac{RT}{V} \end{array} \right. \Rightarrow K_p = \frac{\left(0,2 \cdot \alpha \frac{RT}{V}\right)^2}{0,1(1 - \alpha) \frac{RT}{V}} (p^\circ)^{-1} = \frac{0,2^2 \alpha^2 \frac{RT}{V}}{0,1(1 - \alpha)} (p^\circ)^{-1}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\alpha^2}{0,1(1 - \alpha)} = \frac{K_p}{0,2^2 \frac{RT}{V}} p^\circ = \frac{17724 \times 1 \text{ bar} \times 2 \text{ L}}{0,04 \text{ mol}^2 \times 0,08314 \frac{\text{bar}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 600 \text{ K}} = 17765 \text{ mol}^{-1} \\ \alpha^2 = 0,1(1 - \alpha) \text{ mol} \times 17765 \text{ mol}^{-1} \\ \alpha^2 + 1776,5\alpha - 1776,5 = 0 \end{array} \right. \Rightarrow \alpha = \frac{-1776,5 + \sqrt{1776,5^2 + 4 \times 1776,5}}{2} = 0,99$$

$$p_{\text{NO}_2} = 0,2 \cdot \alpha \frac{RT}{V} = 0,2 \text{ mol} \times 0,99 \times \frac{0,08314 \frac{\text{bar}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 600 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 4,95 \text{ bar}$$

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \Rightarrow \ln K_{p_2} = \ln K_{p_1} - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

$$\ln K_{p(298\text{ K})} = \ln 17724 - \frac{58 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} \times \left[\frac{1}{298\text{ K}} - \frac{1}{600\text{ K}} \right] = -2,0$$

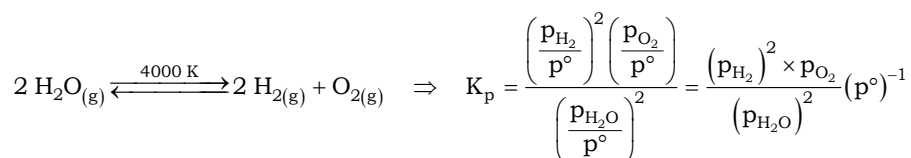
$$K_{p(298\text{ K})} = 0,135$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\alpha^2}{0,1(1-\alpha)} = \frac{K_p}{0,2^2 \frac{RT}{V}} P^\circ = \frac{0,135 \times 1 \text{ bar} \times 2 \text{ L}}{0,04 \text{ mol}^2 \times 0,08314 \frac{\text{bar}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 298 \text{ K}} = 0,2724 \text{ mol}^{-1} \\ \alpha^2 = 0,1(1-\alpha) \text{ mol} \times 0,02724 \text{ mol}^{-1} \Rightarrow \alpha = \frac{-0,02724 + \sqrt{0,02724^2 + 4 \times 0,02724}}{2} = 0,40 \\ \alpha^2 + 0,02724\alpha - 0,02724 = 0 \end{array} \right.$$

$$p_{\text{NO}_2} = 0,2 \cdot \alpha \frac{RT}{V} = 0,2 \text{ mol} \times 0,40 \times \frac{0,08314 \frac{\text{bar}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 298 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 1 \text{ bar}$$

25) Si introducimos 2 mol de $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ en un recipiente y se eleva la temperatura a 4000 K se alcanza el siguiente equilibrio químico: $2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{H}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})}$. El vapor de agua se encuentra disociado un 55,3% y la presión total del sistema es de 1 bar. Calcula: a) la K_p a 4000 K; b) la energía libre de formación del vapor de agua a 4000 K y a 1 bar. [a) 0,332; b) -18,33 kJ/mol].

Respuesta:



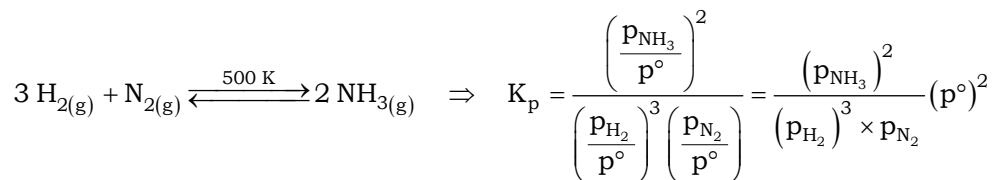
Sistema	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	$\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}$
Sustancia inicial	2 mol	0	0
Sustancia en equilibrio	2 - x	x	$\frac{1}{2}x$
Sustancia equilibrio con $\alpha = 0,553 = \frac{x}{n_i}$	$2(1-\alpha)$	$2 \cdot \alpha$	α
Fracción molar equilibrio	$\frac{2(1-\alpha)}{(2+\alpha)} = 0,35$	$\frac{2\alpha}{(2+\alpha)} = 0,433$	$\frac{\alpha}{(2+\alpha)} = 0,217$
Presión equilibrio	$0,35 \times 1 \text{ bar} = 0,35 \text{ bar}$	0,433 bar	0,217 bar

$$K_p = \frac{(p_{\text{H}_2})^2 \times p_{\text{O}_2}}{(p_{\text{H}_2\text{O}})^2} (p^\circ)^{-1} = \frac{(0,433 \text{ bar})^2 \times 0,217 \text{ bar}}{(0,35 \text{ bar})^2} (1 \text{ bar})^{-1} = 0,332$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \xrightleftharpoons{4000 \text{ K}} 2 \text{H}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \\ \Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p = -8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 4000 \text{ K} \times \ln 0,332 = +36,669 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \text{H}_{2(\text{g})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{g})} \xrightleftharpoons{4000 \text{ K}} \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \\ \Delta_r G^\circ = -\frac{1}{2} \Delta_r G^\circ = -\frac{1}{2} \times 36,669 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -18,33 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{array} \right.$$

26) En un recipiente a 500 K introducimos 3 mol de $\text{H}_{2(\text{g})}$ y 1 mol de $\text{N}_{2(\text{g})}$. Al cabo de un tiempo se alcanza el siguiente equilibrio químico: $3 \text{H}_{2(\text{g})} + \text{N}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_{3(\text{g})}$ en el que el $\text{N}_{2(\text{g})}$ ha reaccionado el 15,8% y la presión total de la mezcla es de 1 bar. Calcula: a) la K_p a 500 K; b) la energía libre de la reacción a 500 K y a 1 bar. [a) 0,10; b) 9,57 kJ/mol].

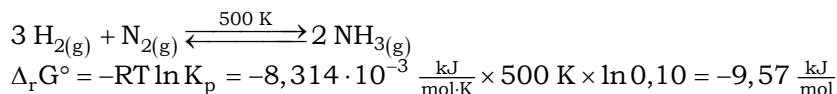
Respuesta:



$$\text{Ecuación estequiométrica: } \left\{ -\frac{\Delta n_{\text{H}_2}}{3} = -\frac{\Delta n_{\text{N}_2}}{1} = +\frac{\Delta n_{\text{NH}_3}}{2} \right\}$$

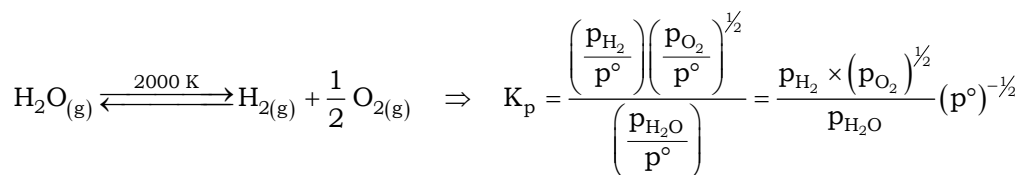
Sistema	H _{2(g)}	N _{2(g)}	NH _{3(g)}
Sustancia inicial	3 mol	1 mol	0
Sustancia en equilibrio	3 - 3x	1 - x	2x
Si $\alpha_{\text{N}_2} = 0,158 = \frac{x}{1 \text{ mol}}$	2,526 mol	0,842 mol	0,316 mol
Fracción molar equilibrio	$\frac{2,526 \text{ mol}}{3,684 \text{ mol}} = 0,686$	$\frac{0,842 \text{ mol}}{3,684 \text{ mol}} = 0,229$	$\frac{0,316 \text{ mol}}{3,684 \text{ mol}} = 0,085$
Presión equilibrio	0,686 bar	0,229 bar	0,085 bar

$$K_p = \frac{(p_{\text{NH}_3})^2}{(p_{\text{H}_2})^3 \times p_{\text{N}_2}} (p^\circ)^2 = \frac{(0,085 \text{ bar})^2}{(0,686 \text{ bar})^3 \times 0,229 \text{ bar}} (1 \text{ bar})^2 = 0,10$$



27) El vapor de agua, a la temperatura de 2000 K y a la presión de 1 bar, se encuentra disociado un 0,53% en el equilibrio químico: $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{g})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{g})}$ $\Delta_r H^\circ = 266,5 \text{ kJ/mol}$. Calcula: a) la K_p a 2000 K; b) la K_p a 2100 K si la entalpía no varía con la temperatura. [a) $2,8 \cdot 10^{-4}$; b) $5,9 \cdot 10^{-4}$]

Respuesta:



$$\text{Ecuación estequiométrica: } \left\{ \frac{\Delta n_{\text{H}_2}}{1} = \frac{\Delta n_{\text{O}_2}}{\frac{1}{2}} = -\frac{\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}}{1} \right\}$$

Sistema	H ₂ O _(g)	H _{2(g)}	O _{2(g)}
Sustancia inicial	n	0	0
Sustancia en equilibrio	n - x	x	$\frac{1}{2}x$
Si $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0053 = \frac{x}{n}$	n(1 - α)	n α	$\frac{1}{2}n\alpha$
Fracción molar equilibrio	$\frac{n(1 - \alpha)}{n(1 + 0,5\alpha)} = 0,992$	$\frac{n\alpha}{n(1 + 0,5\alpha)} = 0,005$	$\frac{\frac{1}{2}n\alpha}{n(1 + 0,5\alpha)} = 0,003$
Presión equilibrio	0,992 × 1 bar = 0,992 bar	0,005 bar	0,003 bar

$$K_{p(2000\text{ K})} = \frac{p_{\text{H}_2} \times (p_{\text{O}_2})^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} (p^\circ)^{-1/2} = \frac{0,005 \text{ bar} \times (0,003 \text{ bar})^{1/2}}{0,992 \text{ bar}} (1 \text{ bar})^{-1/2} = 2,76 \cdot 10^{-4}$$

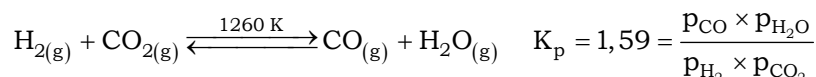
$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \Rightarrow \ln K_{p_2} = \ln K_{p_1} - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

$$\ln K_{p(2100\text{ K})} = \ln 2,76 \cdot 10^{-4} - \frac{266,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} \times \left[\frac{1}{2100 \text{ K}} - \frac{1}{2000 \text{ K}} \right] = -7,43$$

$$K_{p(2100\text{ K})} = 5,92 \cdot 10^{-4}$$

28) En un recipiente mezclamos los gases hidrógeno y dióxido de carbono, a la temperatura de 1260 K y siendo la presión parcial de cada gas en la mezcla inicial de 1 bar. Al cabo de un tiempo se alcanza el siguiente equilibrio: $\text{H}_{2(g)} + \text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ $K_p = 1,59$. Calcula: a) la presión de cada gas en el equilibrio; b) la entalpía del proceso si la constante de equilibrio a 800 K es igual a $K_p = 0,236$. [a) 0,44 bar y 0,56 bar; b) 34,75 kJ/mol]

Respuesta:



Sistema	H _{2(g)}	CO _{2(g)}	CO _(g)	H ₂ O _(g)
Presión Inicial	1 bar = $p_{i(\text{H}_2)} = n_{i(\text{H}_2)} \frac{RT}{V}$	1 bar = $p_{i(\text{CO}_2)} = n_{i(\text{CO}_2)} \frac{RT}{V}$	0 bar	0 bar
Presión en Equilibrio	$p_{i(\text{H}_2)} - p_x = (n_{i(\text{H}_2)} - x) \frac{RT}{V}$	$p_{i(\text{CO}_2)} - p_x = (n_{i(\text{CO}_2)} - x) \frac{RT}{V}$	p_x	p_x

$$K_p = 1,59 = \frac{p_x \times p_x}{(p_{i(\text{H}_2)} - p_x) \times (p_{i(\text{CO}_2)} - p_x)} = \frac{(p_x)^2}{(1 - p_x)^2} \quad \left\{ \begin{array}{l} \sqrt{1,59} = \frac{p_x}{1 - p_x} \\ p_x = \frac{\sqrt{1,59}}{1 + \sqrt{1,59}} = 0,56 \text{ bar} \end{array} \right.$$

$$p_{\text{eq}(\text{H}_2)} = p_{\text{eq}(\text{CO}_2)} = (1 - 0,56) \text{ bar} = 0,44 \text{ bar}$$

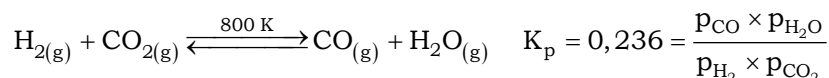
$$p_{\text{eq}(\text{CO})} = p_{\text{eq}(\text{H}_2\text{O})} = 0,56 \text{ bar}$$

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

$$\Delta_r H^\circ = -\frac{R \ln \frac{K_{p(1260\text{K})}}{K_{p(800\text{K})}}}{\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]} = -\frac{8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times \ln \frac{1,59}{0,236}}{\left[\frac{1}{1260\text{K}} - \frac{1}{800\text{K}} \right]} = 34,75 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

29) Introducimos en un recipiente 1 mol de $\text{H}_{2(\text{g})}$ y 1 mol de $\text{CO}_{2(\text{g})}$, elevamos la temperatura a 800 K y se alcanza el equilibrio químico $\text{H}_{2(\text{g})} + \text{CO}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CO}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$. Siendo, a 800 K, la entalpía de la reacción $\Delta_r H^\circ = 34,78 \text{ kJ/mol}$ y la constante $K_p = 0,236$. Calcula: a) la cantidad de $\text{H}_{2(\text{g})}$ en el equilibrio a 800 K; b) la constante de equilibrio y la cantidad de $\text{H}_{2(\text{g})}$ en el nuevo equilibrio a 1200 K si la entalpía no varía con la temperatura. [a] 0,67 mol; b) 1,35 y 0,46 mol]

Respuesta:



Sistema	$\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	$\text{CO}_{(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$
Sustancia Inicial	1 mol	1 mol	0 mol	0 mol
Sustancia en Equilibrio	1 - x	1 - x	x	x
Fracción molar en Equilibrio (χ)	$\frac{1-x}{2}$	$\frac{1-x}{2}$	$\frac{x}{2}$	$\frac{x}{2}$

$$K_{p(800\text{K})} = 0,236 = \frac{p_{\text{CO}} \times p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \times p_{\text{CO}_2}} = \frac{(\chi_{\text{CO}} \cdot p_{\text{total}}) \times (\chi_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{total}})}{(\chi_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{total}}) \times (\chi_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{total}})} = \frac{\chi_{\text{CO}} \times \chi_{\text{H}_2\text{O}}}{\chi_{\text{H}_2} \times \chi_{\text{CO}_2}} = \frac{\frac{x}{2} \times \frac{x}{2}}{\frac{1-x}{2} \times \frac{1-x}{2}} = \frac{x^2}{(1-x)^2}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sqrt{0,236} = \frac{x}{1-x} \\ x = \frac{\sqrt{0,236}}{1 + \sqrt{0,236}} = 0,33 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} n_{\text{CO}} = n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,33 \text{ mol} \\ n_{\text{H}_2} = n_{\text{CO}_2} = 0,67 \text{ mol} \end{array} \right.$$

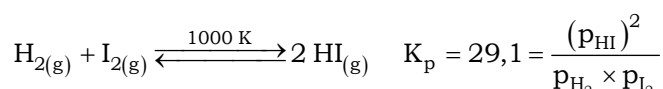
$$\left\{ \begin{array}{l} \ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \\ \ln K_{p(1200\text{K})} = \ln K_{p(800\text{K})} - \frac{34,78 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} \left[\frac{1}{1200\text{K}} - \frac{1}{800\text{K}} \right] = 0,299 \end{array} \right\} K_{p(1200\text{K})} = 1,35$$

$$K_{p(1200\text{K})} = 1,35 = \frac{p'_{\text{CO}} \times p'_{\text{H}_2\text{O}}}{p'_{\text{H}_2} \times p'_{\text{CO}_2}} = \frac{\chi'_{\text{CO}} \times \chi'_{\text{H}_2\text{O}}}{\chi'_{\text{H}_2} \times \chi'_{\text{CO}_2}} = \frac{x'^2}{(1-x')^2}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sqrt{1,35} = \frac{x'}{1-x'} \\ x' = \frac{\sqrt{1,35}}{1 + \sqrt{1,35}} = 0,54 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} n'_{\text{CO}} = n'_{\text{H}_2\text{O}} = 0,54 \text{ mol} \\ n'_{\text{H}_2} = n'_{\text{CO}_2} = 0,46 \text{ mol} \end{array} \right.$$

30) En un recipiente introducimos 1 mol de hidrógeno y 1 mol de yodo. Se calienta hasta alcanzar la temperatura de 1000 K y al cabo de un tiempo se establece el siguiente equilibrio químico: $\text{H}_{2(\text{g})} + \text{I}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{HI}_{(\text{g})}$ siendo $K_p = 29,1$ y $\Delta_r H^\circ = -12,93 \text{ kJ/mol}$. Calcula: a) la cantidad de sustancia de $\text{HI}_{(\text{g})}$ en el equilibrio a la temperatura de 1000 K; b) la cantidad de sustancia de $\text{HI}_{(\text{g})}$ en el nuevo equilibrio a la temperatura de 700 K considerando que la entalpía no varía con la temperatura. [a] 1,46 mol; b) 1,58 mol]

Respuesta:



Sistema	H _{2(g)}	I _{2(g)}	HI _(g)
Sustancia Inicial	1 mol	1 mol	0 mol
Sustancia en Equilibrio	1 - x	1 - x	2 · x
Fracción molar en Equilibrio (χ)	$\frac{1-x}{2}$	$\frac{1-x}{2}$	$\frac{2x}{2}$

$$K_{p(1000\text{ K})} = 29,1 = \frac{(p_{\text{HI}})^2}{p_{\text{H}_2} \times p_{\text{I}_2}} = \frac{(\chi_{\text{HI}} \cdot p_{\text{total}})^2}{(\chi_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{total}}) \times (\chi_{\text{I}_2} \cdot p_{\text{total}})} = \frac{(\chi_{\text{HI}})^2}{\chi_{\text{H}_2} \times \chi_{\text{I}_2}} = \frac{\left(\frac{2x}{2}\right)^2}{\frac{1-x}{2} \times \frac{1-x}{2}} = \frac{(2x)^2}{(1-x)^2}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sqrt{29,1} = \frac{2x}{1-x} \\ x = \frac{\sqrt{29,1}}{2 + \sqrt{29,1}} = 0,73 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} n_{\text{HI}} = 2 \cdot x = 1,46 \text{ mol} \\ n_{\text{H}_2} = n_{\text{I}_2} = 0,27 \text{ mol} \end{array} \right.$$

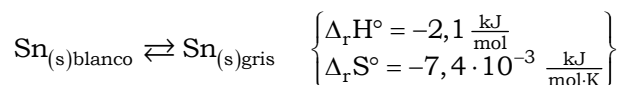
$$\left\{ \begin{array}{l} \ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \\ \ln K_{p(700\text{ K})} = \ln K_{p(1000\text{ K})} - \frac{(-12,93 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})}{8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} \left[\frac{1}{700\text{ K}} - \frac{1}{1000\text{ K}} \right] = 4,037 \end{array} \right\} K_{p(700\text{ K})} = 56,67$$

$$K_{p(700\text{ K})} = 56,67 = \frac{(p'_{\text{HI}})^2}{p'_{\text{H}_2} \times p'_{\text{I}_2}} = \frac{(\chi'_{\text{HI}})^2}{\chi'_{\text{H}_2} \times \chi'_{\text{I}_2}} = \frac{(2x')^2}{(1-x')^2}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sqrt{56,67} = \frac{2x'}{1-x'} \\ x' = \frac{\sqrt{56,67}}{2 + \sqrt{56,67}} = 0,79 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} n'_{\text{HI}} = 2 \cdot x' = 1,58 \text{ mol} \\ n'_{\text{H}_2} = n'_{\text{I}_2} = 0,21 \text{ mol} \end{array} \right.$$

31) El elemento químico estaño existe en dos formas alotrópicas, el estaño blanco y el estaño gris, que se transforman una en otra $\text{Sn}_{(s)(\text{blanco})} \rightleftharpoons \text{Sn}_{(s)(\text{gris})}$. La entalpía de la transformación es $\Delta_r H^\circ = -2,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y la entropía es $\Delta_r S^\circ = -7,4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. a) Calcula si el estaño blanco se transforma en estaño gris a -30°C . b) Calcula la temperatura en la que el proceso estará en equilibrio. [a) sí porque $\Delta_r G^\circ = -0,30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; b) $283,8 \text{ K}$]

Respuesta:



$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ = -2,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \left[(273 - 30) \text{ K} \times (-7,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}}) \right] = -0,30 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} < 0$$

$$\text{Equilibrio: } \Delta_r G^\circ = 0 = \Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ$$

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{-2,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{-7,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} = 283,8 \text{ K}$$

32) Un vaso contiene dióxido de carbono a una presión de $0,824 \text{ bar}$. Introducimos grafito, que es una forma sólida del carbono, y la presión total aumenta hasta $1,366 \text{ bar}$. Si el proceso químico que ocurre es $\text{CO}_{2(g)} + \text{C}_{(s)} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_{(g)}$ calcula la K_p . [4,17]

Respuesta:

$$\text{CO}_{2(g)} + \text{C}_{(s)} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_{(g)} \quad K_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{CO}}}{p^\circ}\right)^2}{\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ}} = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{p_{\text{CO}_2}} (p^\circ)^{-1}$$

Sistema	CO _{2(g)}	C _(s)	CO _(g)
Presión Inicial	0,824 bar = $n_{i(\text{CO}_2)} \frac{RT}{V}$	-	0 bar
Presión en Equilibrio	0,824 bar - $p_x = (n_{i(\text{CO}_2)} - x) \frac{RT}{V}$	-	$2 \cdot p_x = 2 \cdot x \frac{RT}{V}$

$$(p_{\text{total}})_{\text{eq}} = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}}$$

$$1,366 \text{ bar} = (0,824 \text{ bar} - p_x) + (2 \cdot p_x)$$

$$p_x = 0,542 \text{ bar}$$

$$p_{\text{CO}_2} = 0,824 \text{ bar} - p_x = 0,282 \text{ bar}$$

$$p_{\text{CO}} = 2 \cdot p_x = 1,084 \text{ bar}$$

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{p_{\text{CO}_2}} (p^\circ)^{-1} = \frac{(1,084 \text{ bar})^2}{0,282 \text{ bar}} (1 \text{ bar})^{-1} = 4,17$$

33) En la tabla adjunta se recogen los valores, a distintas temperaturas, de la constante del equilibrio químico $2 \text{ SO}_{3(g)} \rightleftharpoons 2 \text{ SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$

T(K)	298	400	600	800	1000
K _p	2,82·10 ⁻²⁵	1,78·10 ⁻¹⁶	1,98·10 ⁻⁸	1,29·10 ⁻³	2,64·10 ⁻¹

a) Justifique si la reacción anterior es endotérmica o exotérmica. b) Explique cómo afecta al equilibrio un aumento de la presión, manteniendo constante la temperatura. c) Calcule a 298 K la constante K_p del equilibrio $2 \text{ SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{ SO}_{3(g)}$. [3,55·10²⁴]

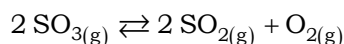
Respuesta:

Al aumentar T ($T_2 > T_1$) la K_p aumenta ($K_{p_2} > K_{p_1}$) y $\ln K_{p_2} > \ln K_{p_1}$

Partiendo de la ley de van't Hoff: $\ln K_{p_2} = \ln K_{p_1} - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$

para que $\ln K_{p_2} > \ln K_{p_1}$, el término $-\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$ ha de ser positivo.

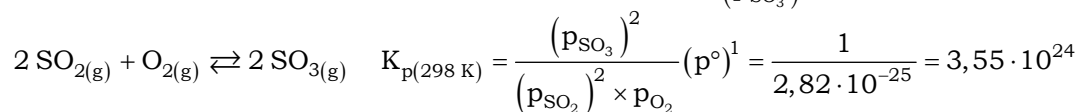
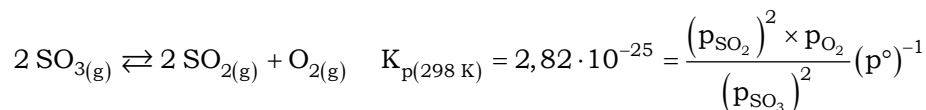
Al aumentar T ($T_2 > T_1$), equivale a $\frac{1}{T_2} < \frac{1}{T_1}$ y, entonces $\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] < 0$, por tanto $\Delta_r H^\circ > 0$



$$K_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{SO}_2}}{p^\circ} \right)^2 \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} \right)}{\left(\frac{p_{\text{SO}_3}}{p^\circ} \right)^2} = \frac{(p_{\text{SO}_2})^2 \times p_{\text{O}_2}}{(p_{\text{SO}_3})^2} (p^\circ)^{-1} = \frac{(\chi_{\text{SO}_2})^2 \times \chi_{\text{O}_2}}{(\chi_{\text{SO}_3})^2} (p_{\text{total}}) (p^\circ)^{-1} = K_x (p_{\text{total}}) (p^\circ)^{-1}$$

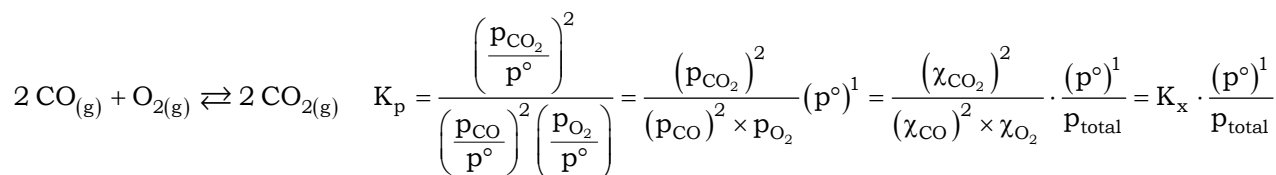
$$\left\{ \begin{array}{l} K_p = K_x (p_{\text{total}}) (p^\circ)^{-1} = K'_x (p'_{\text{total}}) (p^\circ)^{-1} \\ K_x \cdot p_{\text{total}} = K'_x \cdot p'_{\text{total}} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} p'_{\text{total}} > p_{\text{total}} \Rightarrow K_x > K'_x \\ 2 \text{ SO}_{3(g)} \xleftarrow{p_{\text{total}} > p'_{\text{total}}} 2 \text{ SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \end{array} \right.$$

Sistema	SO _{3(g)}	SO _{2(g)}	O _{2(g)}
Sustancia inicial	n_i	0	0
Sustancia en equilibrio	$n_i - x$	x	$\frac{1}{2} x$
Sustancia equilibrio con $\alpha = \frac{x}{n_i}$	$n_i (1 - \alpha)$	$n_i \cdot \alpha$	$\frac{1}{2} n_i \alpha$
Fracción molar equilibrio (χ)	$\frac{n_i (1 - \alpha)}{n_i (1 + 0,5\alpha)}$	$\frac{n_i \alpha}{n_i (1 + 0,5\alpha)}$	$\frac{0,5 n_i \alpha}{n_i (1 + 0,5\alpha)}$
Presión equilibrio	$\frac{(1 - \alpha)}{(1 + 0,5\alpha)} \cdot p_{\text{total}}$	$\frac{\alpha}{(1 + 0,5\alpha)} \cdot p_{\text{total}}$	$\frac{0,5\alpha}{(1 + 0,5\alpha)} \cdot p_{\text{total}}$



34) Se ha alcanzado el equilibrio $2 \text{CO}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_{2(\text{g})}$ $\Delta_r H^\circ = -567 \text{ kJ/mol}$. Razone si se pudiese aumentar el rendimiento de dióxido de carbono: a) disminuyendo la presión; b) elevando la temperatura; c) elevando la presión parcial de O_2 .

Respuesta:



$$\ln K_{p_2} = \ln K_{p_1} - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

Como al aumentar T ($T_2 > T_1$) equivale a $\frac{1}{T_2} < \frac{1}{T_1}$, entonces $\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] < 0$ y el $\Delta_r H^\circ < 0$

Por lo que el término $\left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \right) < 0 \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \ln K_{p_2} < \ln K_{p_1} \\ K_{p_2} < K_{p_1} \end{array} \right\} K_p = \frac{(p_{\text{CO}_2})^2}{(p_{\text{CO}})^2 \times p_{\text{O}_2}} (p^\circ)^1$

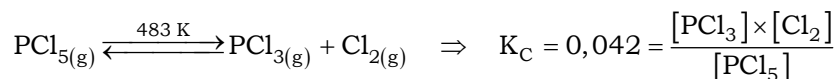
$$(p'_{\text{CO}_2})_{T_2} < (p_{\text{CO}_2})_{T_1}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} K_p = K_x \cdot \frac{1}{p_{\text{total}}} \cdot (p^\circ)^1 = K'_x \cdot \frac{1}{p'_{\text{total}}} \cdot (p^\circ)^1 \\ K_x \cdot \frac{1}{p_{\text{total}}} = K'_x \cdot \frac{1}{p'_{\text{total}}} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} p'_{\text{total}} < p_{\text{total}} \Rightarrow K'_x > K_x \\ 2 \text{CO}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \text{CO}_{2(\text{g})} \end{array} \right.$$

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}_2})^2}{(p_{\text{CO}})^2 \times p_{\text{O}_2}} (p^\circ)^1 = \frac{(p'_{\text{CO}_2})^2}{(p'_{\text{CO}})^2 \times p'_{\text{O}_2}} (p^\circ)^1 \quad \left\{ \begin{array}{l} p'_{\text{O}_2} > p_{\text{O}_2} \\ p'_{\text{CO}_2} > p_{\text{CO}_2} \end{array} \right.$$

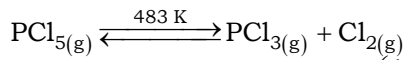
35) En un matraz de 5 L se introducen 2 mol de $\text{PCl}_{5(\text{g})}$ y 1 mol de $\text{PCl}_{3(\text{g})}$. La temperatura se eleva hasta 250°C y se establece el equilibrio $\text{PCl}_{5(\text{g})} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(\text{g})} + \text{Cl}_{2(\text{g})}$ siendo la constante de equilibrio $K_C = 0,042$. Calcule, en el equilibrio: a) la cantidad de sustancia de los tres compuestos; b) el grado de disociación del PCl_5 . [a) 1,72 mol; 1,28 mol y 0,28 mol; b) 0,14]

Respuesta:



$$K_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{PCl}_3}}{p^\circ}\right) \left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^\circ}\right)}{\left(\frac{p_{\text{PCl}_5}}{p^\circ}\right)} = \frac{p_{\text{PCl}_3} \times p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}} (p^\circ)^{-1} = \frac{[\text{PCl}_3] \times [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} (RT)^1 (p^\circ)^{-1} = K_C (RT)^1 (p^\circ)^{-1}$$

Sistema	$\text{PCl}_{5(g)}$	$\text{PCl}_{3(g)}$	$\text{Cl}_{2(g)}$
Sustancia inicial	2 mol	1 mol	0
Sustancia en equilibrio	$2 - x$	$1 + x$	x
Concentración en equilibrio $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$	$\frac{2 - x}{5}$	$\frac{1 + x}{5}$	$\frac{x}{5}$



$$K_C = 0,042 = \frac{[\text{PCl}_3] \times [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\left(\frac{1+x}{5}\right) \times \left(\frac{x}{5}\right)}{\left(\frac{2-x}{5}\right)} = \frac{x + x^2}{10 - 5x} \quad \left\{ \begin{array}{l} x + x^2 = 0,42 - 0,21x \\ x^2 + 1,21x - 0,42 = 0 \end{array} \right.$$

$$x = \frac{-1,21 + \sqrt{1,21^2 + 4 \times 0,42}}{2} = 0,28$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{\text{PCl}_3} = 1 + x = 1,28 \text{ mol} \\ n_{\text{Cl}_2} = x = 0,28 \text{ mol} \\ n_{\text{PCl}_5} = 2 - x = 1,72 \text{ mol} \\ \alpha_{\text{PCl}_5} = \frac{x}{2} = 0,14 \end{array} \right.$$

Problemas de Cinética química

1) La constante de velocidad para la reacción $2 \text{HI}_{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$ a la temperatura de 575 K es de $1,22 \cdot 10^{-6} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y a 716 K es de $2,50 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Determina el valor de la energía de activación considerando como dato la ecuación: $\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$. [$E_a = 185 \text{ kJ/mol}$]

Respuesta:

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \Rightarrow E_a = \frac{R \times \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}}{\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]} = \frac{8,31 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times \ln \frac{2,5 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{1,22 \cdot 10^{-6} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}}{\frac{1}{575 \text{ K}} - \frac{1}{716 \text{ K}}} = 185 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

2) El peróxido de hidrógeno H_2O_2 se descompone en agua por un proceso cinético de primer orden. Una solución de H_2O_2 en agua de concentración $0,156 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ tiene una velocidad inicial de $1,14 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Calcula la constante de velocidad para la reacción de descomposición y la semivida de dicha reacción. [$v_i = k[\text{H}_2\text{O}_2]_i$; $k = 7,31 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $t_{1/2} = 9482 \text{ s}$]

Respuesta:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \begin{cases} v = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k[\text{H}_2\text{O}_2]_i \\ k = \frac{v_i}{[\text{H}_2\text{O}_2]_i} = \frac{1,14 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3}}{0,156 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 7,31 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{d[A]}{[A]} = -k \cdot dt \\ \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \end{cases} \begin{cases} [A] = \frac{1}{2}[A]_0 \\ t = t_{1/2} \end{cases} \begin{cases} \ln 2 = k \cdot t_{1/2} \\ t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{7,31 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}} = 9482,2 \text{ s} = 2,63 \text{ h} \end{cases}$$

3) El uranio-238 se desintegra en plomo-206 con un periodo de semidesintegración de $4,51 \cdot 10^9$ años. Una muestra de sedimento oceánico contiene $1,50 \text{ mg}$ de uranio-238 y $0,460 \text{ mg}$ de plomo-206. Estima la edad del sedimento considerando que el plomo-206 se ha formado sólo por la desintegración del uranio y que el plomo no se desintegra. [$t = 1,97 \cdot 10^9$ años].

Respuesta:

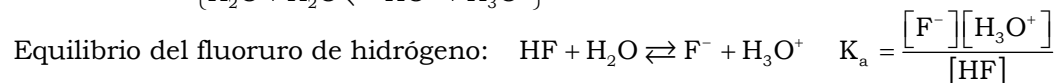
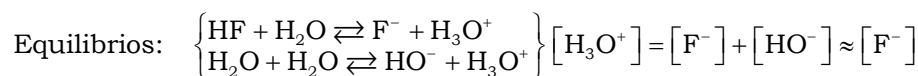
$$\begin{cases} \text{tiempo} = t \quad (1,50 \text{ mg } ^{238}\text{U} + 0,460 \text{ mg } ^{206}\text{Pb}) \\ 0,460 \cdot 10^{-3} \text{ g } ^{206}\text{Pb} \times \frac{1 \text{ mol } ^{206}\text{Pb}}{206 \text{ g } ^{206}\text{Pb}} \times \frac{1 \text{ mol } ^{238}\text{U}}{1 \text{ mol } ^{206}\text{Pb}} \times \frac{238 \text{ g } ^{238}\text{U}}{1 \text{ mol } ^{238}\text{U}} = 0,531 \cdot 10^{-3} \text{ g } ^{238}\text{U} \\ t = t_0 \\ 1,50 \text{ mg } ^{238}\text{U} + 0,531 \text{ mg } ^{238}\text{U} = 2,03 \text{ mg } ^{238}\text{U} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{d[A]}{[A]} = -k \cdot dt \\ \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \end{cases} \begin{cases} [A] = \frac{1}{2}[A]_0 \\ \ln \frac{1}{2}[A]_0 = -k \cdot t_{1/2} \\ k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \end{cases} \begin{cases} \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt = -\frac{\ln 2}{t_{1/2}} t \\ \ln \frac{1,50 \text{ mg } ^{238}\text{U}}{2,03 \text{ mg } ^{238}\text{U}} = -\frac{\ln 2}{4,51 \cdot 10^9 \text{ años}} \times t \\ t = 1,97 \cdot 10^9 \text{ años} \end{cases}$$

Problemas RESUELTOS de "Reacciones de transferencia de protones"

1) Tenemos una disolución de fluoruro de hidrógeno, de concentración 0,0010 M. Calcula el grado de disociación del HF en el equilibrio y el pH de la disolución. Dato: $pK_a(\text{HF})=3,25$. [$\text{pH}=3,28$; 52%]

Respuesta:



HF	F ⁻	H ₃ O ⁺
c _a - x	x	x
c _a (1 - α)	c _a α	c _a α

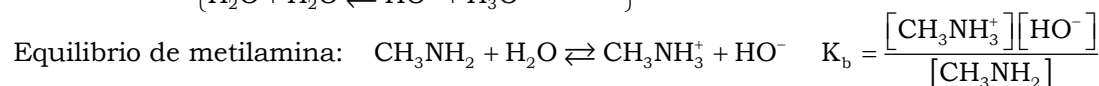
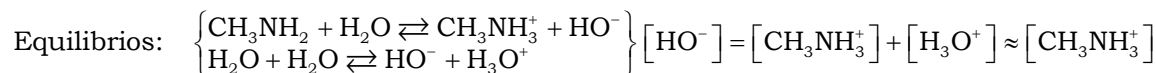
$$K_a = \frac{[\text{F}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HF}]} = \frac{(c_a \alpha)(c_a \alpha)}{c_a(1 - \alpha)} = \frac{c_a \alpha^2}{1 - \alpha}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} c_a \alpha^2 + K_a \alpha - K_a = 0 \\ \alpha = \frac{-(10^{-3,25}) \pm \sqrt{(10^{-3,25})^2 + 4 \times 0,001 \times (10^{-3,25})}}{2 \times 0,001} = 0,52 \end{array} \right\}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_a \alpha = 0,001 \times 0,52 = 5,2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow \text{pH} = 3,28$$

2) Calcula el pH de la disolución acuosa del compuesto metilamina, CH₃NH₂, si la concentración es 0,010 M. Datos: $K_b(\text{CH}_3\text{NH}_2) = 10^{-3,34}$; $K_w = 10^{-14}$. [11,3]

Respuesta:



CH ₃ NH ₂	CH ₃ NH ₃ ⁺	HO ⁻
c _b - x	x	x
c _b (1 - α)	c _b α	c _b α

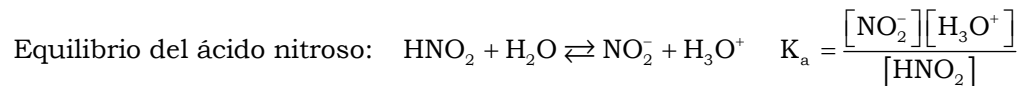
$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{HO}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} = \frac{x \cdot x}{c_b - x}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} x^2 + K_b x - c_b K_b = 0 \\ x = \frac{-(10^{-3,34}) \pm \sqrt{(10^{-3,34})^2 + 4 \times 0,01 \times (10^{-3,34})}}{2} = 0,00192 \end{array} \right\}$$

$$[\text{HO}^-] = x = 0,00192 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11,3$$

3) Una disolución de ácido nitroso en agua tiene el pH = 3,0. Calcula la concentración de HNO₂ en la disolución. Dato: $K_a(\text{HNO}_2)=4,5 \times 10^{-4}$. [0,0032 mol/L]

Respuesta:



Datos: $\left\{ \begin{array}{l} \text{pH} = 3 \\ [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{array} \right\}$

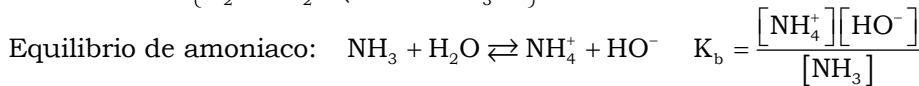
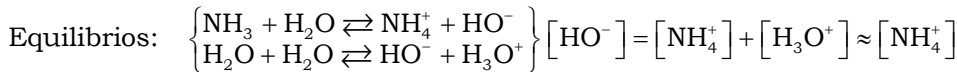
HNO ₂	NO ₂ ⁻	H ₃ O ⁺
c _a - x	x	x
c _a - 10 ⁻³	10 ⁻³ $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	10 ⁻³ $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$

$$K_a = 4,5 \cdot 10^{-4} = \frac{[\text{NO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]} = \frac{10^{-3} \times 10^{-3}}{c_a - 10^{-3}} = \frac{10^{-6}}{c_a - 10^{-3}}$$

$$c_a = \frac{10^{-6}}{4,5 \cdot 10^{-4}} + 10^{-3} = 0,0032 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

4) Se disuelven 0,170 g de amoníaco en 100 mL de agua, siendo el pH medido de 11,12 a 25°C. Calcula la constante de basicidad del amoníaco. Datos: (N) = 14; (H) = 1. [1,76 · 10⁻⁵]

Respuesta:



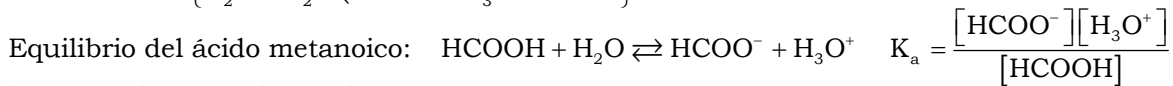
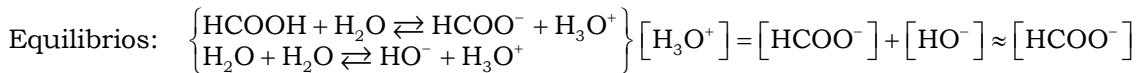
Datos: $\left\{ \begin{array}{l} \text{pH} = 11,12 \\ [\text{NH}_3] = \frac{0,170 \text{ g}}{100 \text{ mL}} = \frac{0,01 \text{ mol}}{0,1 \text{ L}} = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{pOH} = 14 - \text{pH} = 2,88 \Rightarrow [\text{HO}^-] = 10^{-2,88} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ c_b = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{array} \right.$

NH ₃	NH ₄ ⁺	HO ⁻
c _b - x	x	x
0,1 - 10 ^{-2,88}	10 ^{-2,88}	10 ^{-2,88}

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{HO}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} = \frac{10^{-2,88} \times 10^{-2,88}}{0,1 - 10^{-2,88}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

5) Calcula el grado de disociación y el pH de una disolución de ácido metanoico de concentración 0,030 mol/L a 298,15 K. Dato: pK_a(HCOOH) = 3,75. [0,074; pH = 2,65]

Respuesta:



HCOOH	HCOO ⁻	H ₃ O ⁺
c _a - x	x	x
c _a (1 - α)	c _a α	c _a α

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{(c_a \alpha)(c_a \alpha)}{c_a(1 - \alpha)} = \frac{c_a \alpha^2}{1 - \alpha}$$

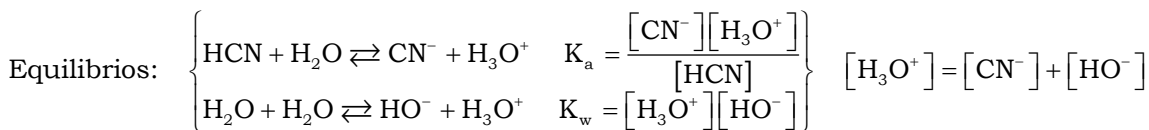
$$\left\{ \begin{array}{l} c_a \alpha^2 + K_a \alpha - K_a = 0 \\ \alpha = \frac{- (10^{-3,75}) \pm \sqrt{(10^{-3,75})^2 + 4 \times 0,030 \times (10^{-3,75})}}{2 \times 0,030} = 0,074 \end{array} \right.$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_a \alpha = 0,030 \times 0,074 = 2,22 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow \text{pH} = 2,65$$

6) Calcula el pH de una disolución de cianuro de hidrógeno en agua de concentración 0,0010 M. Datos: el HCN es un ácido muy débil y hay que considerar el equilibrio de autodisociación del agua; pK_w = 14,0; pK_a(HCN) = 9,31. [pH = 6,15]

Respuesta:

El ácido cianídrico HCN es un ácido muy débil K_a = 10^{-9,31} por lo que no debemos despreciar el equilibrio de autodisociación del agua.

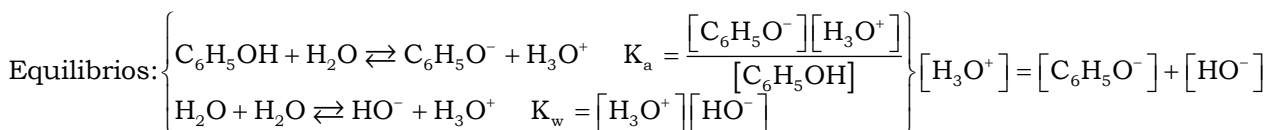


$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CN}^-] + [\text{HO}^-] = \frac{K_a [\text{HCN}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a [\text{HCN}] + K_w = K_a c_a + K_w$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a c_a + K_w} = \sqrt{10^{-9,31} \times 0,0010 + 10^{-14}} = 7,0695 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow \text{pH} = 6,15$$

7) Determina el pH de una disolución de fenol, C₆H₅OH, si la concentración es de 0,0010 M. Datos: el fenol es un ácido muy débil, K_a = 10⁻¹⁰, y hay que considerar el equilibrio de autodisociación del agua, K_w = 10⁻¹⁴. [6,5]

Respuesta:



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-] + [\text{HO}^-] = \frac{K_a [\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a [\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] + K_w = K_a c_a + K_w$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a c_a + K_w} = \sqrt{10^{-10} \times 0,0010 + 10^{-14}} = 3,3 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow \text{pH} = 6,5$$

8) Calcula el pH de una disolución de cloruro de hidrógeno, que es un ácido muy fuerte, de concentración $1,00 \times 10^{-7}$ M. Dato: es un ácido muy fuerte pero a una concentración muy pequeña, luego hay que considerar el equilibrio del agua; $pK_w = 14$. [pH = 6,79]

Respuesta:

$$\text{Reacciones: } \left\{ \begin{array}{l} \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \\ \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \end{array} \right. \quad K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] \quad \left\{ \begin{array}{l} [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{HO}^-] \\ [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{HO}^-] = 10^{-7} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{-7} + \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \end{array} \right.$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - 10^{-7} [\text{H}_3\text{O}^+] - 10^{-14} = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-7} \pm \sqrt{(10^{-7})^2 + 4 \times 10^{-14}}}{2} = 1,62 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow \text{pH} = 6,79$$

9) Un ácido débil está disociado un 3,0% en una disolución de concentración 0,0010 M. ¿Cuál es el grado de disociación en una disolución de concentración 0,0100 M y a la misma temperatura?. [0,96% ó 0,0096]

Respuesta:

Como la temperatura es la misma la constante de equilibrio no varía y es la misma.

HA	A ⁻	H ₃ O ⁺
c _a - x	x	x
c _a (1 - α)	c _a α	c _a α

$$\text{Equilibrio: } \text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{c_a \alpha^2}{1 - \alpha}$$

$$\text{Datos } \left\{ \begin{array}{l} c_a = 0,0010 \text{ M} \\ \alpha = 0,03 \\ c'_a = 0,0100 \text{ M} \end{array} \right. \quad K_a = \frac{c_a \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{0,0010 \times 0,03^2}{1 - 0,03} = 9,28 \cdot 10^{-7}$$

$$K_a = \frac{c'_a \alpha'^2}{1 - \alpha'} \quad \left\{ \begin{array}{l} c'_a \alpha'^2 + K_a \alpha' - K_a = 0 \\ \alpha' = \frac{-(9,28 \cdot 10^{-7}) \pm \sqrt{(9,28 \cdot 10^{-7})^2 + 4 \times 0,0100 \times (9,28 \cdot 10^{-7})}}{2 \times 0,0100} = 0,0096 \end{array} \right.$$

10) ¿Hasta qué volumen habrá que diluir 200 mL de un ácido débil, $K_a = 1,0 \cdot 10^{-5}$, de concentración 0,050 M para que su grado de disociación se triplique?. Dato: $K_a = 1,0 \times 10^{-5}$. [1851,8 mL]

Respuesta:

HA	A ⁻	H ₃ O ⁺
c _a - x	x	x
c _a (1 - α)	c _a α	c _a α

$$\text{Equilibrio: } \text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{c_a \alpha^2}{1 - \alpha}$$

$$\text{Datos } \left\{ \begin{array}{l} K_a = 1,0 \cdot 10^{-5} \\ c_a = 0,050 \text{ M} \\ c'_a = ? \\ \alpha' = 3\alpha \end{array} \right. \quad K_a = \frac{c_a \alpha^2}{1 - \alpha} \quad \left\{ \begin{array}{l} c_a \alpha^2 + K_a \alpha - K_a = 0 \\ \alpha = \frac{-(10^{-5}) \pm \sqrt{(10^{-5})^2 + 4 \times 0,050 \times (10^{-5})}}{2 \times 0,050} = 0,014 \end{array} \right.$$

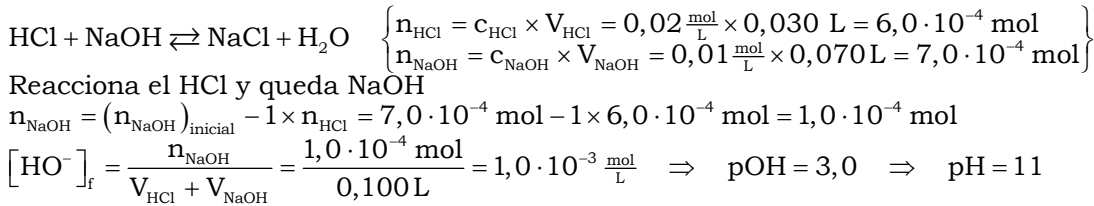
$$K_a = \frac{c_a \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{c'_a \alpha'^2}{1 - \alpha'} \quad \left\{ \begin{array}{l} c'_a = \frac{K_a (1 - \alpha')}{\alpha'^2} = \frac{1,0 \cdot 10^{-5} \times [1 - (3 \times 0,014)]}{(3 \times 0,014)^2} = 0,0054 \text{ M} \\ n_a = c_a V_a = c'_a V'_a \Rightarrow V'_a = \frac{c_a V_a}{c'_a} = \frac{0,050 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 200 \text{ mL}}{0,0054 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 1851,8 \text{ mL} \end{array} \right.$$

11) Calcula: a) el pH de 30 mL de HCl de concentración 0,02 M; b) el pH de 70 mL de NaOH de concentración 0,01 M; c) el pH resultante de la mezcla de las disoluciones anteriores. [a) 1,7; b) 12 y c) 11]

Respuesta:

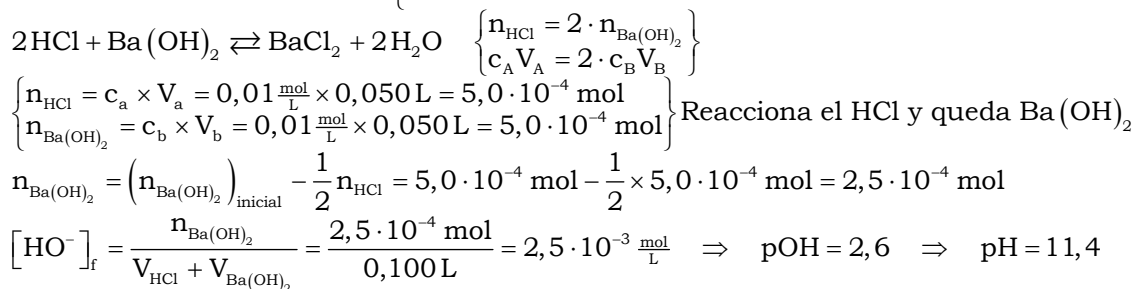
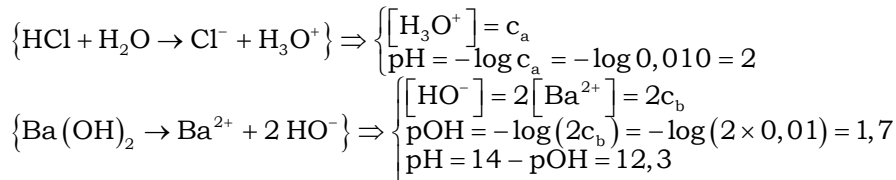
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \\ \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{HO}^-] \approx [\text{Cl}^-] = c_a \\ \text{pH} = -\log c_a = -\log 0,020 = 1,7 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{HO}^- \\ \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} [\text{HO}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{Na}^+] = c_b \\ \text{pOH} = -\log c_b = -\log 0,01 = 2 \\ \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 12 \end{array} \right.$$



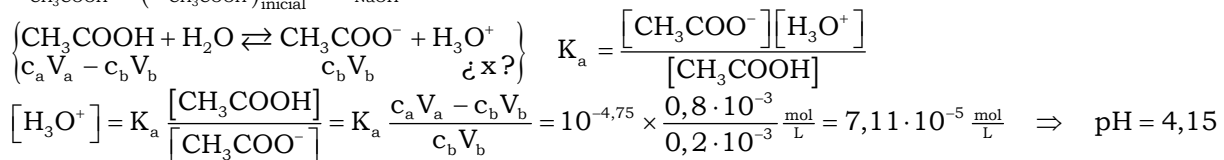
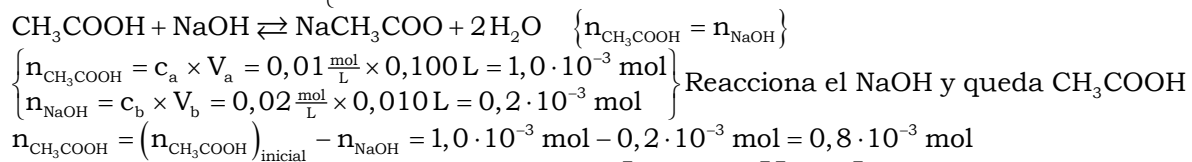
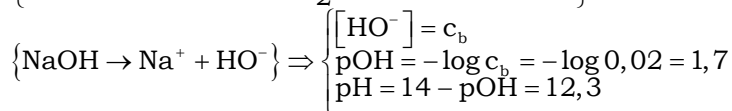
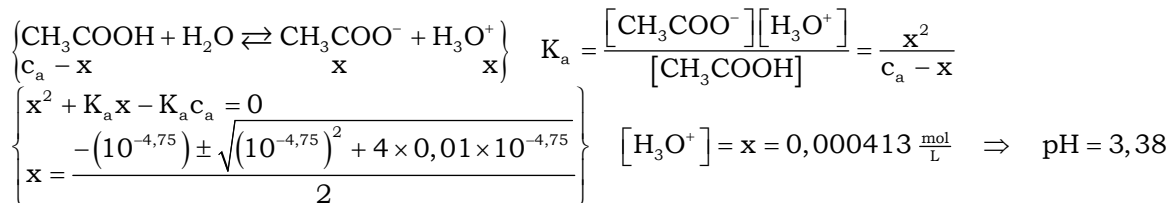
12) Calcula: a) el pH de 50 mL de HCl de concentración 0,01 M; b) el pH de 50 mL de Ba(OH)₂ de concentración 0,01 M; c) el pH resultante de la mezcla de las disoluciones anteriores. [a) 2; b) 12,3 y c) 11,4]

Respuesta:



13) Calcula: a) el pH de 100 mL de CH₃COOH de concentración 0,01 M; b) el pH de 10 mL de NaOH de concentración 0,02 M; c) el pH resultante de la mezcla de las disoluciones anteriores. Dato: pK_a=4,75. [a) 3,38; b) 12,3 y c) 4,15]

Respuesta:



14) Diluimos 0,0100 mol de la sal cianuro de sodio hasta obtener 1,0 L de disolución a 25°C. Calcula el pH de la disolución. Datos: pK_a(HCN)=9,31; pK_w=14,0. [11,15]

Respuesta:

Disolución de la sal: $\text{NaCN}_{(s)} \rightarrow \text{Na}^+_{(aq)} + \text{CN}^-_{(aq)}$

Hidrólisis del anión: $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$ $K_{b(\text{CN}^-)} = \frac{K_w}{K_{a(\text{HCN})}} = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-9,31}} = 10^{-4,69}$

CN^-	HCN	OH^-
$c_{\text{sal}} - x$	x	x
$c_s(1 - \alpha_h)$	$c_s \alpha_h$	$c_s \alpha_h$

$$K_{b(\text{CN}^-)} = \frac{x^2}{c_s - x}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} x^2 + K_{b(\text{CN}^-)}x - K_{b(\text{CN}^-)}c_s = 0 \\ - (10^{-4,69}) \pm \sqrt{(10^{-4,69})^2 + 4 \times 10^{-4,69} \times 0,010} \\ x = \frac{\quad}{2} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} [\text{H}_3\text{O}^+] = x = 4,42 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ \text{pH} = 3,35 \end{array} \right.$$

15) Una disolución de la sal cloruro de amonio tiene un pH de 6,21 a 25°C. Calcula la concentración de la sal. Datos: $\text{pK}_a[(\text{NH}_4)^+] = 9,25$; $\text{pK}_w = 14,0$. [$6,77 \cdot 10^{-4}$ mol/L]

Respuesta:

Disolución de la sal: $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)} \rightarrow \text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$

Hidrólisis del catión: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ $K_{a(\text{NH}_4^+)} = \frac{K_w}{K_{b(\text{NH}_3)}} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = 10^{-9,25}$

NH_4^+	NH_3	H_3O^+
$c_{\text{sal}} - x$	x	$x = 10^{-6,21}$ M
$c_s(1 - \alpha_h)$	$c_s \alpha_h$	$c_s \alpha_h$

$$K_{a(\text{NH}_4^+)} = \frac{x^2}{c_s - x}$$

$$c_s = \frac{x^2}{K_{a(\text{NH}_4^+)}} + x = \frac{(10^{-6,21})^2}{10^{-9,25}} + 10^{-6,21} = 6,77 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

16) Tenemos una disolución de concentración 0,020 M a 25° C de la sal acetato de sodio. Calcula: a) el pH; b) el grado de hidrólisis del anión acetato. Datos: $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75$; $\text{pK}_w = 14,0$. [a] pH = 8,53; b) $1,7 \cdot 10^{-4}$]

Respuesta:

Disolución de la sal: $\text{NaCH}_3\text{COO}_{(s)} \rightarrow \text{Na}^+_{(aq)} + \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$

Hidrólisis del anión: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ $K_{b(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$

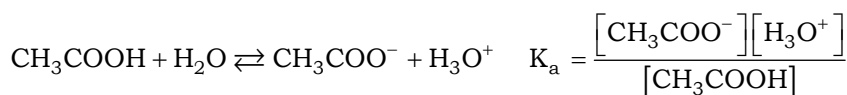
CH_3COO^-	CH_3COOH	OH^-
$c_{\text{sal}} - x$	x	x
$c_s(1 - \alpha_h)$	$c_s \alpha_h$	$c_s \alpha_h$

$$\left\{ K_{b(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = \frac{K_w}{K_{a(\text{CH}_3\text{COOH})}} = \frac{10^{-14}}{10^{-4,75}} = 10^{-9,25} = \frac{x^2}{c_s - x} = \frac{(c_s \alpha_h)^2}{c_s(1 - \alpha_h)} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} x^2 + K_b x - K_b c_s = 0 \\ - (10^{-9,25}) \pm \sqrt{(10^{-9,25})^2 + 4 \times 10^{-9,25} \times 0,02} \\ x = \frac{\quad}{2} = 3,35 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} [\text{OH}^-] = 3,35 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ \text{pH} = 14 - 5,47 = 8,53 \\ \alpha_h = \frac{x}{c_s} = \frac{3,35 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{0,02 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 1,7 \cdot 10^{-4} \end{array} \right.$$

17) Tenemos una disolución reguladora, a 25°C, que está formada por ácido acético y acetato de sodio de concentraciones iguales a 0,500 M en el ácido y en la sal. Calcula: a) el pH de la disolución reguladora; b) el pH resultante de la disolución reguladora si a 1 L de la misma le añadimos 0,020 mol de NaOH sólido; c) el pH resultante de la disolución reguladora si a 0,500 L de la misma le añadimos 0,010 mol de HCl. Datos: $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75$; $\text{pK}_w = 14,0$. [a] 4,75; b) 4,78; c) 4,71]

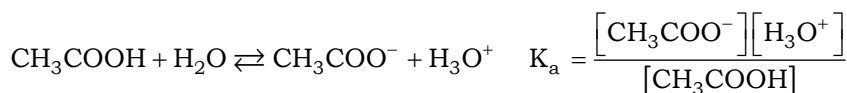
Respuesta:



CH_3COOH	CH_3COO^-	H_3O^+
$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,5 \text{ M}$	$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,5 \text{ M}$	x

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,75} \times \frac{0,5}{0,5} = 10^{-4,75} \\ \text{pH} = \text{p}K_a = 4,75 \end{array} \right.$$

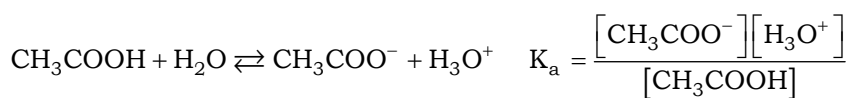
0,020 mol NaOH :



CH_3COOH	CH_3COO^-	H_3O^+
$\frac{n_{\text{CH}_3\text{COOH}} - n_{\text{NaOH}}}{V}$	$\frac{n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + n_{\text{NaOH}}}{V}$	x

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_a \frac{n_{\text{CH}_3\text{COOH}} - n_{\text{NaOH}}}{n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + n_{\text{NaOH}}} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,75} \times \frac{0,5 \times 1 - 0,020}{0,5 \times 1 + 0,020} = 1,64 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ \text{pH} = 4,78 \end{array} \right.$$

0,010 mol HCl :

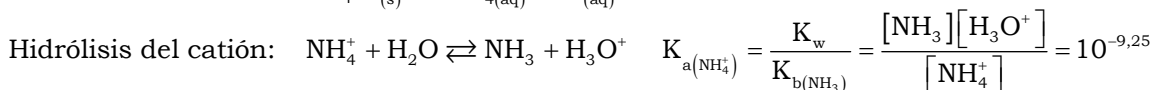


CH_3COOH	CH_3COO^-	H_3O^+
$\frac{n_{\text{CH}_3\text{COOH}} + n_{\text{HCl}}}{V}$	$\frac{n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} - n_{\text{HCl}}}{V}$	x

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_a \frac{n_{\text{CH}_3\text{COOH}} + n_{\text{HCl}}}{n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} - n_{\text{HCl}}} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,75} \times \frac{0,5 \times 1 - 0,010}{0,5 \times 1 + 0,010} = 1,71 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ \text{pH} = 4,77 \end{array} \right.$$

18) ¿Cuántos gramos de cloruro de amonio son requeridos para preparar 250 mL de una disolución que tenga un pH de 5,5 a 25° C?. Datos: $\text{p}K_a[(\text{NH}_4)^+] = 9,25$; $\text{p}K_w = 14,0$. [0,238 g]

Respuesta:



NH_4^+	NH_3	H_3O^+
$c_{\text{sal}} - x$	x	$x = 10^{-5,5} \text{ M}$
$c_s(1 - \alpha_h)$	$c_s \alpha_h$	$c_s \alpha_h$

$$K_{a(\text{NH}_4^+)} = \frac{x^2}{c_s - x} \Rightarrow c_s = \frac{x^2}{K_{a(\text{NH}_4^+)}} + x = \frac{(10^{-5,5})^2}{10^{-9,25}} + 10^{-5,5} = 0,0178 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$m = n_s \times P_m(\text{NH}_4\text{Cl}) = c_s \times V \times P_m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,0178 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,250 \text{ L} \times 53,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,238 \text{ g}$$

19) ¿Cuántos gramos de acetato de sodio trihidratado ($\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) se han de añadir a 200 mL de una disolución de ácido acético, de concentración 0,100 M y a 25° C, para aumentar el pH en una unidad?. Datos: $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75$; $\text{p}K_w = 14,0$. [0,258 g]

Respuesta:

Equilibrio del ácido acético $\{ \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

CH_3COOH	CH_3COO^-	H_3O^+
$c_a - x$	x	x

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x^2}{c_a - x}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} x^2 + K_a x - K_a c_a = 0 \\ x = \frac{-(10^{-4,75}) \pm \sqrt{(10^{-4,75})^2 + 4 \times 10^{-4,75} \times 0,050}}{2} \end{array} \right\} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = x = 9,34 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow \text{pH} = 3,03$$

Nuevo equilibrio del ácido acético $\{ \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

CH_3COOH	CH_3COO^-	H_3O^+
$c_a - x'$	$x' + c_{\text{sal}}$	$x' = 10^{-(3,03+1)} = 10^{-4,03} \text{ M}$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(x' + c_{\text{sal}})x'}{c_a - x'}$$

$$10^{-4,75} = \frac{(10^{-4,03} + c_{\text{sal}}) \times 10^{-4,03}}{0,050 - 10^{-4,03}} \Rightarrow c_{\text{sal}} = \frac{10^{-4,75} \times (0,050 - 10^{-4,03})}{10^{-4,03}} + 10^{-4,03} = 0,0095 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$m = n_{\text{sal}} \times Pm(\text{sal}) = c_s \times V \times Pm = 0,0095 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,200 \text{ L} \times 136 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,258 \text{ g NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$$

20) Disponemos de dos matraces conteniendo cada uno 50 mL de una disolución de ácido acético de concentración 0,100 M. Calcula: a) el pH inicial de cada uno; b) el pH del primero si lo diluimos con agua hasta 1 L; c) el pH del segundo si le añadimos 20,0 mL de una disolución de NaOH de concentración 0,050 M. Datos: $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH})=4,75$; $pK_w=14,0$. [a] $\text{pH}=2,88$; b) 3,54; c) 4,27

Respuesta:Equilibrio del ácido acético $\{ \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

CH_3COOH	CH_3COO^-	H_3O^+
$c_a - x$	x	x

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x^2}{c_a - x}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} x^2 + K_a x - K_a c_a = 0 \\ x = \frac{-(10^{-4,75}) \pm \sqrt{(10^{-4,75})^2 + 4 \times 10^{-4,75} \times 0,100}}{2} \end{array} \right\} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = x = 1,32 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow \text{pH} = 2,88$$

Diluimos 50 mL hasta 1 L:

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = c_a V_a = c'_a V'_a \Rightarrow c'_a = \frac{c_a V_a}{V'_a} = \frac{0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,050 \text{ L}}{1 \text{ L}} = 0,005 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

CH_3COOH	CH_3COO^-	H_3O^+
$c'_a - x'$	x'	x'

$$K_a = \frac{x'^2}{c'_a - x'}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x' = 2,89 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow \text{pH} = 3,54$$

A otro le añadimos 20,0 mL de una disolución de NaOH de concentración 0,050 M:

Equilibrio del CH_3COOH $\{ \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaCH}_3\text{COO} + 2\text{H}_2\text{O}$
 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = c_a \times V_a = 0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,050 \text{ L} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ n_{\text{NaOH}} = c_b \times V_b = 0,050 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,020 \text{ L} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{array} \right\} \text{Reacciona el NaOH y queda CH}_3\text{COOH}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{(n_{\text{CH}_3\text{COOH}})_{\text{inicial}} - n_{\text{NaOH}}}{V_a + V_b} = \frac{5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,050 \text{ L} + 0,020 \text{ L}} = 0,057 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,050 \text{ L} + 0,020 \text{ L}} = 0,0143 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

CH_3COOH	CH_3COO^-	H_3O^+
$n_a = c_a V_a - c_b V_b = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	$n_b = c_b V_b = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	x
$c_a = \frac{c_a V_a - c_b V_b}{V_a + V_b} = 0,057 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$c_b = \frac{c_b V_b}{V_a + V_b} = 0,0143 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$\hat{c} [\text{H}_3\text{O}^+]?$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 10^{-4,75} \times \frac{4,0 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1,0 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 5,33 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow \text{pH} = 4,27$$

21) Calcula el pH de la disolución resultante al mezclar 50,0 mL de una disolución de HCl de concentración 0,0500 M con 50,0 mL de: a) agua; b) disolución 0,0400 M de NaOH; c) disolución

0,0250 M de hidróxido de bario; d) disolución 0,0500 M de amoníaco. Dato: $pK_a(\text{NH}_4^+) = 9,25$. [a) 1,60; b) 2,3; c) 7,0; d) 5,43]

Respuesta:

$$c_a = \frac{n_{\text{HCl}}}{V_{\text{total}}} = \frac{0,050 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,050 \text{ L}}{0,050 \text{ L} + 0,050 \text{ L}} = 0,025 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \\ [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] = c_a \end{array} \right\} \text{pH} = -\log c_a = -\log 0,025 = 1,60$$

$$\text{HCl} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{\text{HCl}} = c_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} = 0,050 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,050 \text{ L} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ n_{\text{NaOH}} = c_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} = 0,040 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,050 \text{ L} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{array} \right\}$$

Reacciona todo el NaOH y queda HCl

$$n_{\text{HCl}} = (n_{\text{HCl}})_{\text{inicial}} - 1 \times n_{\text{NaOH}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 1 \times 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$c_a = \frac{n_{\text{HCl}}}{V_{\text{total}}} = \frac{0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,050 \text{ L} + 0,050 \text{ L}} = 0,005 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \\ [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] = c_a \end{array} \right\} \text{pH} = -\log c_a = -\log 0,005 = 2,3$$

$$2 \text{HCl} + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{BaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{\text{HCl}} = c_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} = 0,050 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,050 \text{ L} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ n_{\text{Ba}(\text{OH})_2} = c_{\text{Ba}(\text{OH})_2} \times V_{\text{Ba}(\text{OH})_2} = 0,025 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,050 \text{ L} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{array} \right\} \frac{\Delta n_{\text{HCl}}}{2} = \frac{\Delta n_{\text{Ba}(\text{OH})_2}}{1}$$

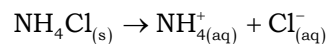
Reacciona todo el HCl con todo el $\text{Ba}(\text{OH})_2$ añadido y se forma la sal BaCl_2 que genera $\text{pH}=7$

$$\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{\text{HCl}} = c_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} = 0,050 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,050 \text{ L} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ n_{\text{NH}_3} = c_{\text{NH}_3} \times V_{\text{NH}_3} = 0,050 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,050 \text{ L} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{array} \right\} \frac{\Delta n_{\text{HCl}}}{1} = \frac{\Delta n_{\text{NH}_3}}{1}$$

Reacciona todo el HCl con todo el NH_3 añadido y se forma NH_4Cl que se hidroliza.
Se produce la disolución de la sal y la hidrólisis del catión NH_4^+ :

de concentración $c_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{n_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{V_{\text{total}}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,100 \text{ L}} = 0,025 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$



$$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_{a(\text{NH}_4^+)} = \frac{K_w}{K_{b(\text{NH}_3)}} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = 10^{-9,25}$$

NH_4^+	NH_3	H_3O^+
$c_s - x$	x	x
$c_s(1 - \alpha_h)$	$c_s \alpha_h$	$c_s \alpha_h$

$$K_{a(\text{NH}_4^+)} = \frac{x^2}{c_s - x} \left\{ \begin{array}{l} x^2 + K_{a(\text{NH}_4^+)}x - K_{a(\text{NH}_4^+)}c_s = 0 \\ x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,75 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ \text{pH} = 5,4 \end{array} \right.$$

22) Calcula el pH de la disolución obtenida al mezclar volúmenes iguales de tres disoluciones de ácido nítrico, que es un ácido muy fuerte, que tienen de pH 1,2; 2,0 y 4,0. [pH=1,6]

Respuesta:

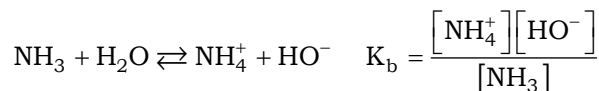
Ácido muy fuerte: $\left\{ \begin{array}{l} \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \\ [\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{NO}_3^-] = c_{\text{HNO}_3} \\ \text{pH} = -\log c_{\text{HNO}_3} \end{array} \right\}$

Datos $\left\{ [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right\} \left\{ \begin{array}{l} [\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 10^{-1,2} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ [\text{H}_3\text{O}^+]_2 = 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ [\text{H}_3\text{O}^+]_3 = 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ V_1 = V_2 = V_3 = V \end{array} \right\} \quad c_{\text{HNO}_3} = \frac{n_{\text{HNO}_3}}{V_{\text{total}}}$

$$c_{\text{HNO}_3} = \frac{c_1V_1 + c_2V_2 + c_3V_3}{V_1 + V_2 + V_3} = \frac{c_1V + c_2V + c_3V}{3 \cdot V} = \frac{c_1 + c_2 + c_3}{3} = \frac{10^{-1,2} + 10^{-2} + 10^{-4}}{3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0,0244 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\text{pH} = 1,6$$

23) Calcula el cambio en el pH de 200 mL de una disolución reguladora, formada de amoníaco 0,170 M y de cloruro de amonio 0,187 M, cuando se le añaden: a) 20,0 mL de una disolución de HCl de concentración 0,100 M; b) 20,0 mL de una disolución de NaOH de concentración 0,100 M. Dato: $pK_b(\text{NH}_3)=4,75$. [a) $\Delta\text{pH}=9,16-9,21$; b) $\Delta\text{pH}=9,26-9,21$]

Respuesta:

NH ₃	NH ₄ ⁺	HO ⁻
[NH ₃] = 0,170 M	[NH ₄ ⁺] = 0,187 M	x

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{HO}^-] = K_b \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \\ [\text{HO}^-] = 10^{-4,75} \times \frac{0,170}{0,187} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 1,62 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 9,21 \end{array} \right.$$

Añadimos 20 mL de HCl 0,10 M:

El HCl reacciona con la base NH₃ y se produce el ácido conjugado NH₄⁺

NH ₃	NH ₄ ⁺	HO ⁻
$[\text{NH}_3] = \frac{n_{\text{NH}_3} - n_{\text{HCl}}}{V_{\text{total}}}$	$[\text{NH}_4^+] = \frac{n_{\text{NH}_4^+} + n_{\text{HCl}}}{V_{\text{total}}}$	x

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{NH}_3] = \frac{0,170 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,20 \text{ L} - 0,10 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,020 \text{ L}}{0,20 \text{ L} + 0,020 \text{ L}} = 0,145 \text{ M} \\ [\text{NH}_4^+] = \frac{0,187 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,20 \text{ L} + 0,10 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,020 \text{ L}}{0,20 \text{ L} + 0,020 \text{ L}} = 0,179 \text{ M} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{HO}^-] = K_b \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 10^{-4,75} \times \frac{0,145}{0,179} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 1,44 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 9,16 \end{array} \right.$$

Añadimos 20 mL de NaOH 0,10 M:

El NaOH reacciona con el ácido NH₄⁺ y se produce la base conjugada NH₃

NH ₃	NH ₄ ⁺	HO ⁻
$[\text{NH}_3] = \frac{n_{\text{NH}_3} + n_{\text{NaOH}}}{V_{\text{total}}}$	$[\text{NH}_4^+] = \frac{n_{\text{NH}_4^+} - n_{\text{NaOH}}}{V_{\text{total}}}$	x

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{NH}_3] = \frac{0,170 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,20 \text{ L} + 0,10 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,020 \text{ L}}{0,20 \text{ L} + 0,020 \text{ L}} = 0,1636 \text{ M} \\ [\text{NH}_4^+] = \frac{0,187 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,20 \text{ L} - 0,10 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,020 \text{ L}}{0,20 \text{ L} + 0,020 \text{ L}} = 0,1609 \text{ M} \end{array} \right.$$

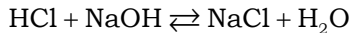
$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{HO}^-] = K_b \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 10^{-4,75} \times \frac{0,1636}{0,1609} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 1,81 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 9,26 \end{array} \right.$$

24) Determina la curva de titulación de 50,0 mL de una disolución de HCl de concentración 0,100 M con una disolución de NaOH estándar 0,100 M, al añadirle los volúmenes, en mL, de NaOH siguientes: 1; 5; 10; 20; 30; 40; 45; 49; 49,9; 50; 50,1; 51. Resultados del problema:

mL de NaOH	0	1	5	10	20	30	40	45	49	49,9	50	50,1	51
pH	1	1	1,1	1,2	1,4	1,6	2	2,3	3	4	7	10	11

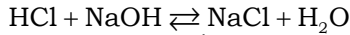
Respuesta:

En la titulación es muy importante determinar el denominado **punto de equivalencia** o **punto estequiométrico** de la reacción, que se alcanza cuando ha reaccionado todo el ácido a titular con la base titulante.



$$\text{P.E.: } n_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH}} \quad \begin{cases} c_a V_a = c_b V_b \\ V_b = \frac{c_a V_a}{c_b} = \frac{0,10 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,050 \text{ L}}{0,10 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 0,050 \text{ L} = 50 \text{ mL} \end{cases}$$

Antes del punto de equivalencia (PE) el pH se determina como una mezcla de ácido fuerte y base fuerte



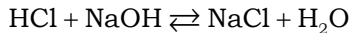
Antes del PE: $\{n_{\text{HCl}} > n_{\text{NaOH}}\}$

Reacciona todo el NaOH y queda HCl

$$c_a = \frac{n_{\text{HCl}}}{V_{\text{total}}} = \frac{c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} - c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}} = \frac{0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,050 \text{ L} - 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times V_{\text{NaOH}}}{0,050 \text{ L} + V_{\text{NaOH}}} \quad \begin{cases} \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \\ [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] = c_a \\ \text{pH} = -\log c_a \end{cases}$$

En el PE ha reaccionado todo el ácido con la base y se forma una sal de ácido fuerte y base fuerte que produce un pH = 7.

Después del PE hay exceso de base ya que ha reaccionado todo el ácido



Después del PE: $\{n_{\text{HCl}} < n_{\text{NaOH}}\}$

Ha reaccionado todo el HCl y queda el NaOH

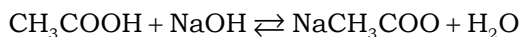
$$c_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V_{\text{total}}} = \frac{c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} - c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}} = \frac{0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times V_{\text{NaOH}} - 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,050 \text{ L}}{0,050 \text{ L} + V_{\text{NaOH}}} \quad \begin{cases} [\text{HO}^-] = c_{\text{NaOH}} \\ \text{pH} = 14 - \text{pOH} \end{cases}$$

25) Determina la curva de titulación de 50,0 mL de una disolución de ácido acético de concentración 0,100 M con una disolución de NaOH estándar 0,100 M, al añadirle los volúmenes, en mL, de NaOH siguientes: 1; 5; 10; 20; 30; 40; 45; 49; 49,9; 50; 50,1; 51. Datos: $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH})=4,75$; $\text{pK}_w=14,0$. Resultados del problema:

mL de NaOH	0	1	5	10	20	30	40	45	49	49,9	50	50,1	51
pH(CH ₃ COOH)	2,9	3,2	3,8	4,1	4,6	4,9	5,3	5,7	6,4	7,4	8,7	10	11

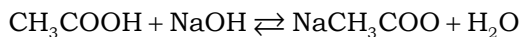
Respuesta:

En la titulación es muy importante determinar el denominado **punto de equivalencia** o **punto estequiométrico** de la reacción, que se alcanza cuando ha reaccionado todo el ácido a titular con la base titulante. En el punto de equivalencia $n_{\text{A}}(\text{final}) = 0$ y $n_{\text{B}}(\text{final}) = 0$



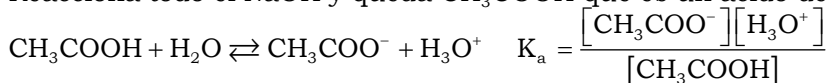
$$\text{P.E.: } n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = n_{\text{NaOH}} \quad \begin{cases} c_a V_a = c_b V_b \\ V_b = \frac{c_a V_a}{c_b} = \frac{0,10 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,050 \text{ L}}{0,10 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 0,050 \text{ L} = 50 \text{ mL} \end{cases}$$

El ácido acético es un ácido débil y se establecerá el equilibrio químico entre el ácido débil y su base conjugada. Antes del punto de equivalencia:



Antes del PE: $\{n_{\text{CH}_3\text{COOH}} > n_{\text{NaOH}}\}$

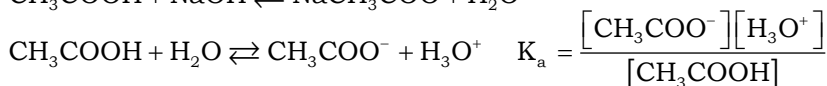
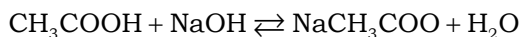
Reacciona todo el NaOH y queda CH₃COOH que es un ácido débil:



CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	H ₃ O ⁺
$\frac{n_{\text{CH}_3\text{COOH}} - n_{\text{NaOH}}}{V_{\text{total}}}$	$\frac{n_{\text{NaOH}}}{V_{\text{total}}}$	x

$$\left\{ \begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_a \frac{n_{\text{CH}_3\text{COOH}} - n_{\text{NaOH}}}{n_{\text{NaOH}}} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_a \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}} V_{\text{CH}_3\text{COOH}} - c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= 10^{-4,75} \times \frac{0,10 \times 0,050 - 0,10 \times V_{\text{NaOH}}}{0,10 \times V_{\text{NaOH}}} \\ \text{pH} &= -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \end{aligned} \right.$$

Si las concentraciones del ácido y de su base conjugada son iguales entonces



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad \begin{cases} [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \\ [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \\ \text{pH} = \text{p}K_a \end{cases}$$

En el punto de equivalencia: Se obtiene una sal de ácido débil y base fuerte y el pH será mayor que 7. Es decir, que el punto de equivalencia no coincide con el punto de neutralización. Todo el ácido CH_3COOH se ha transformado en la base conjugada CH_3COO^- . Siendo la cantidad de sustancia de la base conjugada igual al del ácido inicial y su concentración

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{c_A V_A}{V_A + V_B}$$

El equilibrio nuevo en el punto de equivalencia:



$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}} V_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{V_{\text{CH}_3\text{COOH}} + V_{\text{NaOH}}} = \frac{0,10 \times 0,050 \text{ mol}}{0,10 \text{ L}} = 0,050 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

CH_3COO^-	CH_3COOH	OH^-
$c_{\text{sal}} - x$	x	x
$0,050 - x$	x	x

$$\left\{ K_{b(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = \frac{K_w}{K_{a(\text{CH}_3\text{COOH})}} = \frac{10^{-14}}{10^{-4,75}} = 10^{-9,25} = \frac{x^2}{c_s - x} \right.$$

$$\left. \begin{cases} x^2 + K_b x - K_b c_s = 0 \\ x = \frac{-(10^{-9,25}) \pm \sqrt{(10^{-9,25})^2 + 4 \times 10^{-9,25} \times 0,05}}{2} = 5,30 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{cases} \right\} \begin{cases} [\text{OH}^-] = x = 5,30 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 8,72 \end{cases}$$

Después del punto de equivalencia

$$[\text{HO}^-] = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V_{\text{total}}} = \frac{c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} - c_{\text{CH}_3\text{COOH}} V_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{V_{\text{NaOH}} + V_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

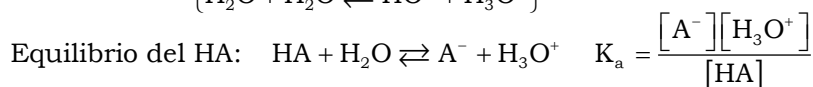
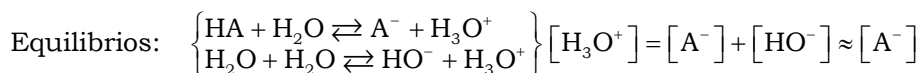
26) En los dos problemas anteriores, sobre las curvas de titulación, determina los puntos de equivalencia y los puntos de neutralización. Posteriormente, analiza cuál de los siguientes indicadores es el más conveniente para las titulaciones: a) fenolftaleína (8,0-9,8); b) timolftaleína (9,3-10,5); c) rojo fenol (6,8-8,2); d) azul de bromotimol (6,0-7,6).

Respuesta:

Para la titulación del HCl con NaOH como el punto de equivalencia se alcanza a pH = 7 el indicador más conveniente es el rojo fenol o el azul de bromotimol. En la titulación del ácido acético el punto de equivalencia se alcanza a pH = 8,7 por lo que el indicador más conveniente es la fenolftaleína.

27) A 25°C, una disolución acuosa de un ácido débil HA, tiene una constante de disociación de $2,8 \cdot 10^{-7}$. Calcule las concentraciones en el equilibrio de las distintas especies químicas presentes en una disolución acuosa 0,1 M de HA. Describa el material necesario y el procedimiento a seguir para preparar 100 mL de la disolución anterior, si se dispone de un litro de disolución de HA 1 M.

Respuesta:



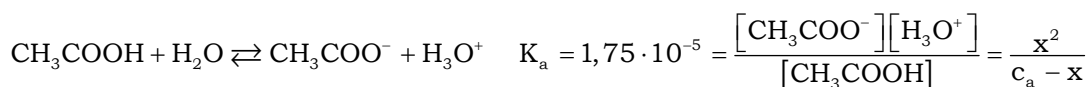
HA	A ⁻	H ₃ O ⁺
c _a - x	x	x
c _a (1 - α)	c _a α	c _a α

$$K_a = 2,8 \cdot 10^{-7} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \left(\begin{array}{l} K_a < 10^{-6} \\ x \ll c_a \end{array} \right) \quad K_a \approx \frac{x^2}{c_a}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} x^2 = K_a c_a \\ x = \sqrt{2,8 \cdot 10^{-7} \times 0,1} = 1,67 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = x = 1,67 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow \text{pH} = 3,78 \\ [\text{HA}] = (0,1 - 1,67 \cdot 10^{-4}) \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0,0998 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{array} \right.$$

28) Calcule los gramos de ácido acético que se deben disolver en agua para obtener 500 mL de una disolución que tenga un pH de 3,0. Describa el material y el procedimiento a seguir para preparar la disolución anterior. Datos: $K_a = 1,75 \times 10^{-5}$; (H)=1; C=12; (O)=16. [1,743 g]

Respuesta:



CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	H ₃ O ⁺
c _a - x	x	x
c _a - 10 ⁻³	10 ⁻³ M	10 ⁻³ M

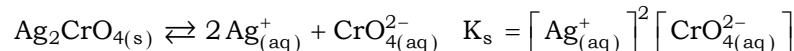
$$c_a = \frac{x^2}{K_a} + x = \frac{(10^{-3})^2}{1,75 \cdot 10^{-5}} + 10^{-3} = 0,0581 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = n_a \times \text{Pm}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,0581 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,50 \text{ L} \times 60 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,743 \text{ g}$$

Problemas Resueltos de Reacciones de precipitación

1) La solubilidad del cromato de plata en agua a 25° C es de $2,22 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Calcula la constante de solubilidad, K_s , de la sal despreciando la hidrólisis del ion cromato. Dato: Pm (Ag_2CrO_4) = 332. [$1,2 \cdot 10^{-12}$]

Respuesta:



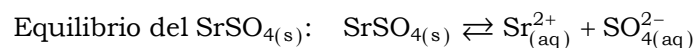
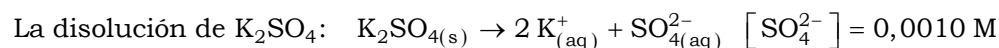
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Estequiometría: } -\Delta n_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = \frac{1}{2} \Delta n_{\text{Ag}^+} = \Delta n_{\text{CrO}_4^{2-}} \\ s = [\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(aq)}] = \frac{1}{2} [\text{Ag}_{(aq)}^+] = [\text{CrO}_{4(aq)}^{2-}] \end{array} \right\}$$

$$s = 2,22 \cdot 10^{-2} \frac{\text{g}}{\text{L}} = \frac{2,22 \cdot 10^{-2} \frac{\text{g}}{\text{L}}}{332 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 6,69 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$K_s = [\text{Ag}_{(aq)}^+]^2 [\text{CrO}_{4(aq)}^{2-}] = (2s)^2 s = 4s^3 = 4 \times (6,69 \cdot 10^{-5})^3 = 1,2 \cdot 10^{-12}$$

2) Una muestra de sulfato de estroncio sólido es agitada en una disolución de sulfato de potasio de concentración 0,0010 M hasta que se alcanza el equilibrio. Posteriormente, se determina que se han disuelto 0,042 g/L de sulfato de estroncio. Calcula a esa temperatura el producto de solubilidad del compuesto sulfato de estroncio sin considerar la hidrólisis del sulfato. Dato: Pm (SrSO_4) = 183,70. [$2,8 \times 10^{-7}$]

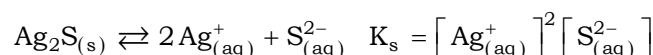
Respuesta:



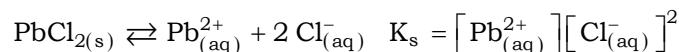
$$\left\{ \begin{array}{l} s' = [\text{SrSO}_{4(aq)}] = [\text{Sr}_{(aq)}^{2+}] = 0,042 \frac{\text{g}}{\text{L}} = \frac{0,042 \frac{\text{g}}{\text{L}}}{183,70 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 2,29 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ K_s = [\text{Sr}_{(aq)}^{2+}] [\text{SO}_{4(aq)}^{2-}] = s' \times (0,0010 + s') = 2,81 \cdot 10^{-7} \end{array} \right.$$

3) Expresa los productos de solubilidad, despreciando la hidrólisis, de las siguientes sales poco solubles, en función de sus solubilidades molares: Ag_2S , PbCl_2 , PbSO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

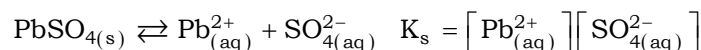
Respuesta:



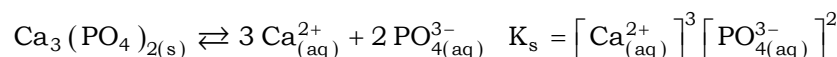
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Estequiometría: } -\Delta n_{\text{Ag}_2\text{S}} = \frac{1}{2} \Delta n_{\text{Ag}^+} = \Delta n_{\text{S}^{2-}} \\ s = [\text{Ag}_2\text{S}_{(aq)}] = \frac{1}{2} [\text{Ag}_{(aq)}^+] = [\text{S}_{(aq)}^{2-}] \end{array} \right\} \quad K_s = (2s)^2 s = 4s^3$$



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Estequiometría: } -\Delta n_{\text{PbCl}_2} = \Delta n_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{1}{2} \Delta n_{\text{Cl}^-} \\ s = [\text{PbCl}_{2(aq)}] = [\text{Pb}_{(aq)}^{2+}] = \frac{1}{2} [\text{Cl}_{(aq)}^-] \end{array} \right\} \quad K_s = s (2s)^2 = 4s^3$$



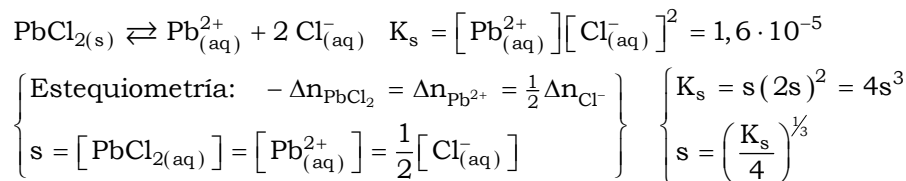
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Estequiometría: } -\Delta n_{\text{PbSO}_4} = \Delta n_{\text{Pb}^{2+}} = \Delta n_{\text{SO}_4^{2-}} \\ s = [\text{PbSO}_{4(aq)}] = [\text{Pb}_{(aq)}^{2+}] = [\text{SO}_{4(aq)}^{2-}] \end{array} \right\} \quad K_s = s \times s = s^2$$



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Estequiometría: } -\Delta n_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = \frac{1}{3} \Delta n_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{1}{2} \Delta n_{\text{PO}_4^{3-}} \\ s = [\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_{2(aq)}] = \frac{1}{3} [\text{Ca}_{(aq)}^{2+}] = \frac{1}{2} [\text{PO}_{4(aq)}^{3-}] \end{array} \right\} \quad K_s = (3s)^3 \times (2s)^2 = 108s^5$$

4) ¿Cuántos gramos de PbCl_2 se disolverán en 500 mL de agua a 25°C ? Datos: $K_s = 1,6 \cdot 10^{-5}$; $P_m(\text{PbCl}_2) = 278,10$. [2,2 g/500 mL]

Respuesta:



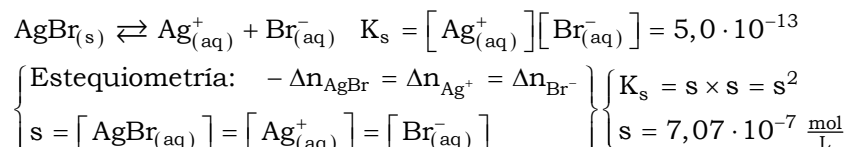
$$s = \left(\frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{4}\right)^{\frac{1}{3}} = 0,0159 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0,0159 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 278,10 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 4,422 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

$$m_{\text{PbCl}_2} = 4,422 \frac{\text{g}}{\text{L}} \times 0,5 \text{ L} = 2,21 \text{ g}$$

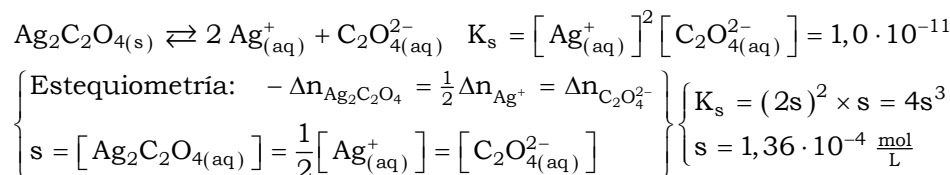
5) Completa la siguiente tabla: (desprecia la hidrólisis). Los datos de los pesos moleculares de los compuestos: $(\text{AgBr}) = 188$; $(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 304$; $(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 310$; $(\text{PbBr}_2) = 367$

SUSTANCIA	solubilidad (g/100 mL)	K_s
AgBr	¿? [1,35×10 ⁻⁵]	5,0×10 ⁻¹³
Ag ₂ C ₂ O ₄	¿? [0,0041]	1,0×10 ⁻¹¹
Ca ₃ (PO ₄) ₂	1,22×10 ⁻⁴	¿? [1,02×10 ⁻²⁵]
PbBr ₂	3,84×10 ⁻¹	¿? [4,58×10 ⁻⁶]

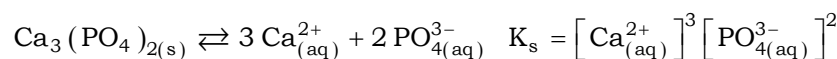
Respuesta:



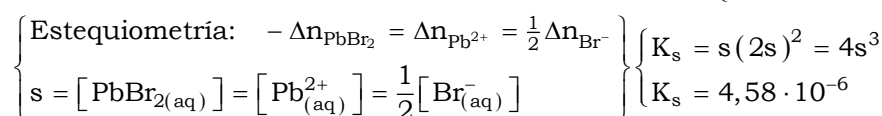
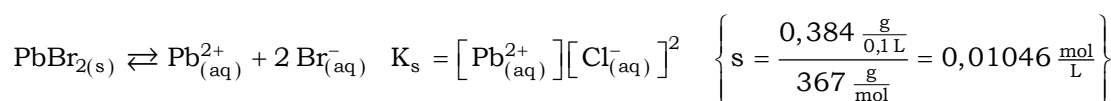
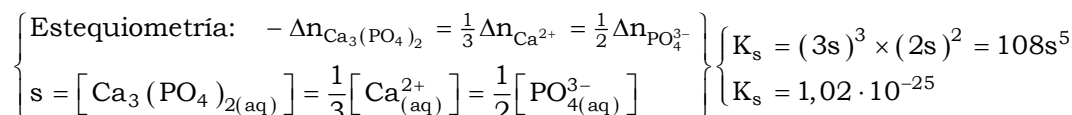
$$s = 7,07 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 188 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,33 \cdot 10^{-4} \frac{\text{g}}{\text{L}} = \frac{1,33 \cdot 10^{-5} \text{ g}}{0,1 \text{ L}}$$



$$s = 1,36 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 304 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,0413 \frac{\text{g}}{\text{L}} = \frac{4,13 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{0,1 \text{ L}}$$



$$s = \frac{\frac{1,22 \cdot 10^{-4} \text{ g}}{0,1 \text{ L}} \frac{\text{g}}{0,1 \text{ L}}}{310 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 3,94 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$



6) Calcula la solubilidad del acetato de plata, a 25°C, en el seno de las siguientes disoluciones amortiguadoras de: a) pH=2; b) pH=6; c) pH=11. Datos: $pK_s(\text{AgCH}_3\text{COO}) = 2,4$; $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75$. [a) 1,50 M; b) 0,065 M; c) 0,063 M]

Respuesta:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{AgCH}_3\text{COO}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}_{(aq)}^+ + \text{CH}_3\text{COO}_{(aq)}^- \quad K_s = [\text{Ag}_{(aq)}^+][\text{CH}_3\text{COO}_{(aq)}^-] = 10^{-2,4} \\ \text{CH}_3\text{COO}_{(aq)}^- + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- \quad K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{HO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} s = [\text{AgCH}_3\text{COO}_{(aq)}] = [\text{Ag}_{(aq)}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}] \\ s = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + \frac{K_w}{K_a} \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{HO}^-]} = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right) \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} [\text{Ag}^+] = s \\ [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{s}{1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}} \end{array} \right\}$$

$$\left\{ K_s = [\text{Ag}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-] = s \times \frac{s}{1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}} \right\} \quad s = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)}$$

Datos: $\left\{ \begin{array}{l} K_s = 10^{-2,4} \\ K_a = 10^{-4,75} \end{array} \right\}$

pH = 2 $\left\{ [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2} \text{ M} \right\} \quad s = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)} = 1,49 \text{ M}$

pH = 6 $\left\{ [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-6} \text{ M} \right\} \quad s = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)} = 0,065 \text{ M}$

pH = 11 $\left\{ [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-11} \text{ M} \right\} \quad s = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)} = 0,063 \text{ M}$

7) Calcula el pH de la disolución en el que la solubilidad de la sal fluoruro de calcio es igual a 100 mg/L ó 100 ppm. Datos: P.m. $(\text{CaF}_2) = 78,08$; $K_a(\text{HF}) = 6,9 \times 10^{-4}$; $K_s(\text{CaF}_2) = 1,7 \times 10^{-10}$. [2,38]

Respuesta:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{CaF}_{2(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}_{(aq)}^{2+} + 2\text{F}_{(aq)}^- \quad K_s = [\text{Ca}_{(aq)}^{2+}][\text{F}_{(aq)}^-]^2 \\ \text{F}_{(aq)}^- + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{HF} + \text{HO}^- \quad K_{F^-} = \frac{K_w}{K_{\text{HF}}} = \frac{[\text{HF}][\text{HO}^-]}{[\text{F}^-]} \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} s = [\text{CaF}_{2(aq)}] = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{1}{2}([\text{F}^-] + [\text{HF}]) \\ s = \frac{1}{2} \left([\text{F}^-] + \frac{K_w}{K_a} \frac{[\text{F}^-]}{[\text{HO}^-]} \right) = \frac{1}{2} [\text{F}^-] \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right) \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} [\text{Ca}^{2+}] = s \\ [\text{F}^-] = \frac{2s}{1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}} \end{array} \right\}$$

$$\left\{ K_s = [\text{Ca}_{(aq)}^{2+}][\text{F}_{(aq)}^-]^2 = \frac{4s^3}{\left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)^2} \right\} \left\{ \begin{array}{l} 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} = \sqrt{\frac{4s^3}{K_s}} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \left(\sqrt{\frac{4s^3}{K_s}} - 1 \right) \end{array} \right\}$$

$$s = \frac{0,1 \text{ g}}{78 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 1,28 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \left(\sqrt{\frac{4s^3}{K_s}} - 1 \right) = 6,9 \cdot 10^{-4} \times \left(\sqrt{\frac{4 \times (1,28 \cdot 10^{-3})^3}{1,7 \cdot 10^{-10}}} - 1 \right) = 4,16 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

pH = 2,38

8) A una disolución de CrCl_3 de concentración 0,0100 M se le añade NaOH sólido hasta que el pH sea 6,50. Calcula si precipitará el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ sabiendo que la solubilidad del $\text{Cr}(\text{OH})_3$ es de 0,13 mg/100 mL. Dato: P.m. $[\text{Cr}(\text{OH})_3]=103,0$. [no precipitará ya que $Q_i < K_s$]

Respuesta:

$$\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)} \rightleftharpoons \text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+} + 3\text{HO}_{(\text{aq})}^- \quad K_s = [\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}][\text{HO}_{(\text{aq})}^-]^3$$

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}] = 0,0100 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ \text{pH} = 6,5 \\ [\text{HO}^-] = 10^{-7,5} \text{ M} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} Q_i = [\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}][\text{HO}_{(\text{aq})}^-]^3 \\ Q_i = [0,0100][10^{-7,5}]^3 = 3,16 \cdot 10^{-25} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} s = \frac{0,13 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{0,1 \text{ L}} = 1,26 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ s = [\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{aq})}] = [\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}] = \frac{1}{3}[\text{HO}_{(\text{aq})}^-] \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} K_s = s(3s)^3 = 27s^4 \\ K_s = 6,80 \cdot 10^{-19} \end{array} \right.$$

$$Q_i = 3,16 \cdot 10^{-25} < K_s = 6,80 \cdot 10^{-19}$$

9) Calcula la solubilidad molar de AgCN en una disolución amortiguadora de $\text{pH}=7,00$. Datos: $\text{p}K_s(\text{AgCN})=13,80$; $\text{p}K_a(\text{HCN})=9,4$. [$2,0 \times 10^{-6}$ mol/L]

Respuesta:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{AgCN}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + \text{CN}_{(\text{aq})}^- \quad K_s = [\text{Ag}_{(\text{aq})}^+][\text{CN}_{(\text{aq})}^-] \\ \text{CN}_{(\text{aq})}^- + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{HO}^- \quad K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{HCN}][\text{HO}^-]}{[\text{CN}^-]} \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} s = [\text{AgCN}_{(\text{aq})}] = [\text{Ag}_{(\text{aq})}^+] = [\text{CN}^-] + [\text{HCN}] \\ s = [\text{CN}^-] + \frac{K_w}{K_a} \frac{[\text{CN}^-]}{[\text{HO}^-]} = [\text{CN}^-] \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right) \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} [\text{Ag}^+] = s \\ [\text{CN}^-] = \frac{s}{1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}} \end{array} \right.$$

$$\left\{ K_s = [\text{Ag}^+][\text{CN}^-] = s \times \frac{s}{1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}} \right\} \quad s = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)}$$

$$\text{Datos: } \left\{ \begin{array}{l} K_s = 10^{-13,8} \\ K_a = 10^{-9,4} \end{array} \right\}$$

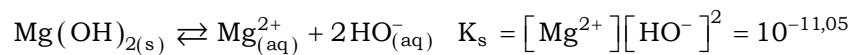
$$\text{pH} = 7 \quad \{ [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-7} \text{ M} \} \quad s = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)} = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

10) Tenemos una disolución que contiene los cationes Fe^{3+} y Mg^{2+} con la misma concentración de 0,010 M. Sabemos que el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ es mucho menos soluble que el $\text{Mg}(\text{OH})_2$, y queremos separar el catión Fe^{3+} en forma de hidróxido hasta que la concentración del catión hierro(III) sea $1,0 \times 10^{-5}$ M, y el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ no haya precipitado. Calcula el intervalo de pH en el que hemos de mantener la disolución para que no precipite el $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Datos: $\text{p}K_s[\text{Fe}(\text{OH})_3]=37,2$; $\text{p}K_s[\text{Mg}(\text{OH})_2]=11,05$. [entre 3,26 y 9,48]

Respuesta:

$$\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} + 3\text{HO}_{(\text{aq})}^- \quad K_s = [\text{Fe}^{3+}][\text{HO}^-]^3 = 10^{-37,2}$$

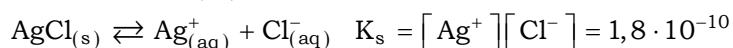
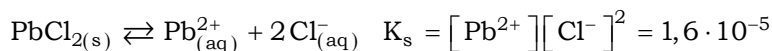
$$[\text{Fe}^{3+}] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M} \left\{ \begin{array}{l} [\text{HO}^-] = \sqrt[3]{\frac{10^{-37,2}}{[\text{Fe}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-37,2}}{10^{-5}}} = 1,85 \cdot 10^{-11} \text{ M} \\ \text{pH} = 3,26 \end{array} \right.$$



$$[\text{Mg}^{2+}] = 0,010 \text{ M} \left\{ \begin{array}{l} [\text{HO}^{-}] = \sqrt{\frac{10^{-11,05}}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{10^{-11,05}}{0,010}} = 2,98 \cdot 10^{-5} \text{ M} \\ \text{pH} = 9,48 \end{array} \right.$$

11) El AgCl es una sal que tiene un producto de solubilidad a 25°C de $1,8 \times 10^{-10}$ y el de la sal PbCl₂, a la misma temperatura, es de $1,6 \times 10^{-5}$. Si tenemos una disolución que tiene una concentración 0,030 M en iones Ag⁺ y 0,010 M en iones Pb²⁺ y le añadimos poco a poco iones Cl⁻ determina la concentración de catión plata que queda en la disolución cuando empieza a precipitar el PbCl₂. [$4,5 \times 10^{-9}$ M]

Respuesta:

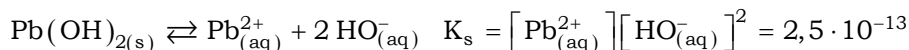


$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{Pb}^{2+}] = 0,010 \text{ M} \\ \text{Empieza a precipitar PbCl}_{2(s)} \end{array} \right\} \quad [\text{Cl}^{-}] = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Pb}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{0,010}} = 0,040 \text{ M}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{Ag}^{+}]_{\text{inicial}} = 0,030 \text{ M} \\ [\text{Ag}^{+}]_{\text{final}} \text{ si empieza a precipitar PbCl}_{2(s)} \end{array} \right\} \quad [\text{Ag}^{+}]_{\text{final}} = \frac{K_s}{[\text{Cl}^{-}]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{0,040} = 4,5 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

12) El producto de solubilidad del Pb(OH)₂ es de $2,5 \cdot 10^{-13}$, calcule: a) su solubilidad, expresada en mol/L; b) el pH de la disolución saturada. [a) $3,97 \cdot 10^{-5}$ mol/L; b) pH=9,9]

Respuesta:



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Estequiometría: } -\Delta n_{\text{Pb}(\text{OH})_2} = \Delta n_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{1}{2} \Delta n_{\text{HO}^{-}} \\ \left\{ \begin{array}{l} K_s = s(2s)^2 = 4s^3 \\ s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 3,97 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{array} \right. \end{array} \right.$$

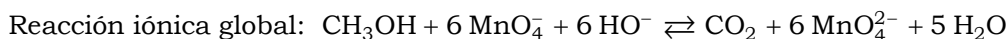
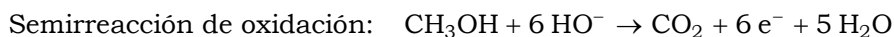
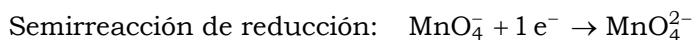
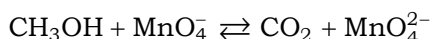
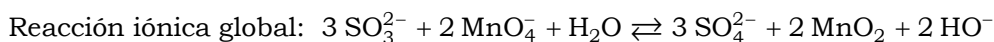
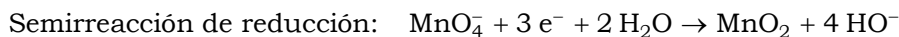
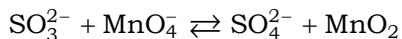
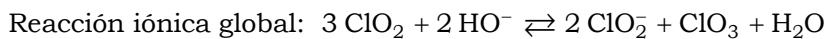
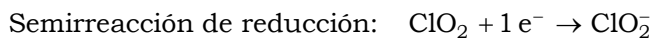
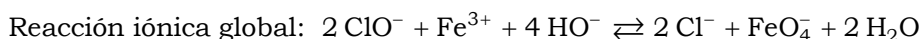
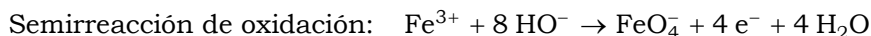
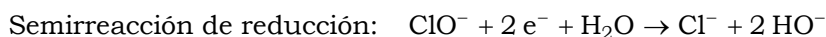
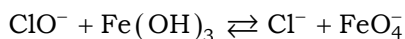
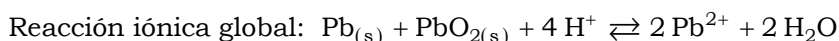
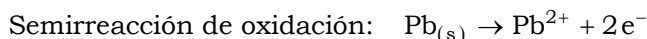
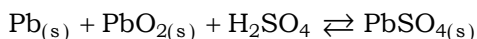
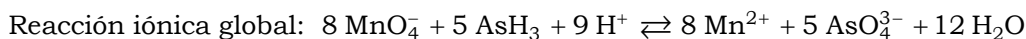
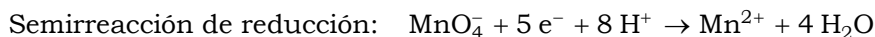
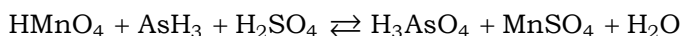
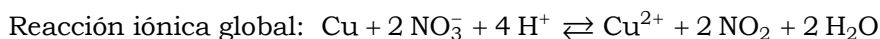
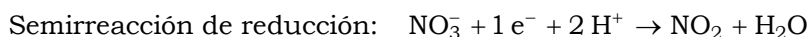
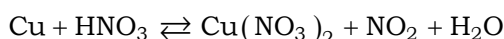
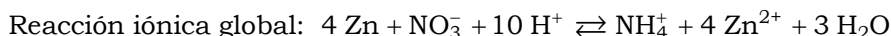
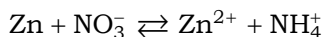
$$[\text{HO}_{(aq)}^{-}] = 2s = 7,94 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\text{pH} = 9,9$$

Problemas de "Reacciones de transferencia de electrones":

Datos: $q_e = 1,6 \times 10^{-19} \text{C}$; $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$; $1 \text{ F} = 96.485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

1) Ajusta las siguientes reacciones: **i)** en medio ácido: a) $\text{Zn} + (\text{NO}_3)^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + (\text{NH}_4)^+$; b) $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; c) $\text{HMnO}_4 + \text{AsH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$; d) $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{PbSO}_4$. **ii)** en medio básico: a) $\text{ClO}^- + \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Cl}^- + (\text{FeO}_4)^-$; b) $\text{ClO}_2 \rightleftharpoons (\text{ClO}_2)^- + \text{ClO}_3^-$; c) $(\text{SO}_3)^{2-} + (\text{MnO}_4)^- \rightleftharpoons (\text{SO}_4)^{2-} + \text{MnO}_2$; d) $\text{CH}_3\text{OH} + (\text{MnO}_4)^- \rightleftharpoons \text{CO}_2 + (\text{MnO}_4)^{2-}$

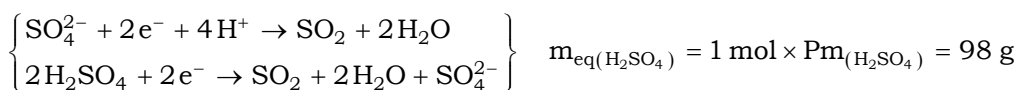
Respuesta:

2) Al reaccionar 100 g de bromuro de potasio con exceso de ácido sulfúrico concentrado, se obtienen dibromo líquido, dióxido de azufre, sulfato de potasio y agua. Calcula: a) la masa equivalente, para esta reacción, del ácido sulfúrico y del bromo molecular; b) el volumen de bromo líquido que

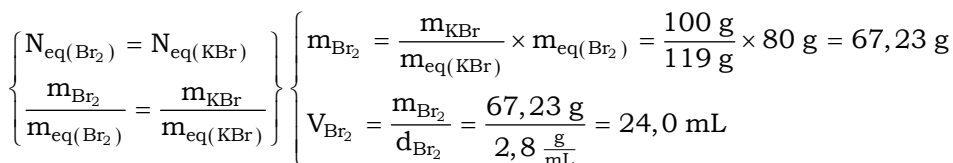
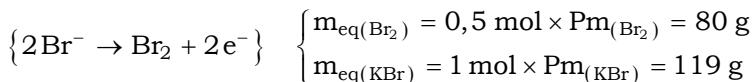
se obtendrá si la reacción transcurre al 100% de rendimiento. Datos: (H)=1; (S)=32; (O)=16; (Br)=80; (K) = 39; $d_{\text{Bromo}}=2,8 \text{ g/mL}$. [a] 98 g y 80 g; b) 24 mL

Respuesta:

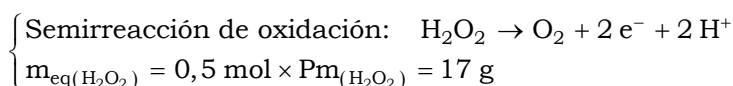
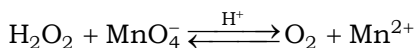
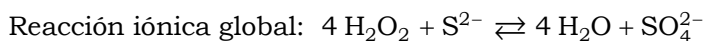
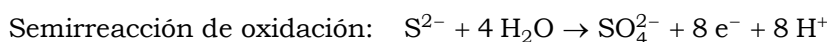
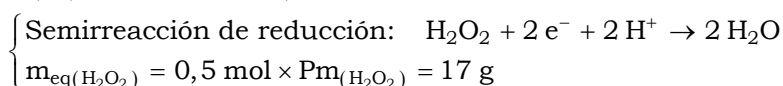
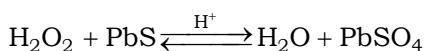
Reducción: $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_2$



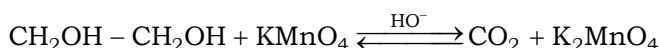
Oxidación: $\text{KBr} \rightarrow \text{Br}_2$



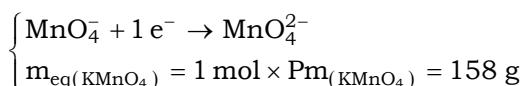
3) El agua oxigenada es un oxidante bastante fuerte, en medio ácido, reduciéndose a agua, y un reductor débil, también en medio ácido, oxidándose a dióxígeno. En medio ácido oxida al sulfuro de plomo (II) a sulfato de plomo (II), reduciéndose a agua; y en el mismo medio ácido, reduce al ion permanganato a ion manganeso (II). a) Escribe y ajusta las reacciones iónicas; b) calcula la masa equivalente del agua oxigenada en los dos casos. [b] 17 g]

Respuesta:

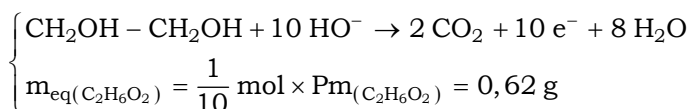
4) Al oxidar 1,0 g de etanodiol con permanganato de potasio, en medio básico, se transforma en dióxido de carbono y el permanganato de potasio se transforma en manganato de potasio. Calcula: a) las masas equivalentes del etanodiol y del permanganato de potasio; b) el volumen de dióxido de carbono que se obtendrá en condiciones normales; c) los gramos de permanganato de potasio que habrán reaccionado. Datos: (Mn) = 55; (K) = 39; (O) = 16; (C) = 12; (H) = 1. [a] 0,62 g y 158 g; b) 0,72 L; c) 254,8 g]

Respuesta:

Semirreacción de reducción:



Semirreacción de oxidación:



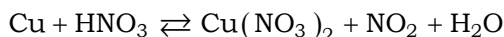
Reacción iónica global: $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH} + 10 \text{MnO}_4^- + 10 \text{HO}^- \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2 + 10 \text{MnO}_4^{2-} + 8 \text{H}_2\text{O}$

$$1,0 \text{ g C}_2\text{H}_6\text{O}_2 \times \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6\text{O}_2}{62 \text{ g C}_2\text{H}_6\text{O}_2} \times \frac{2 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6\text{O}_2} \times \frac{22,4 \text{ L CN}}{1 \text{ mol CO}_2} = 0,72 \text{ L}$$

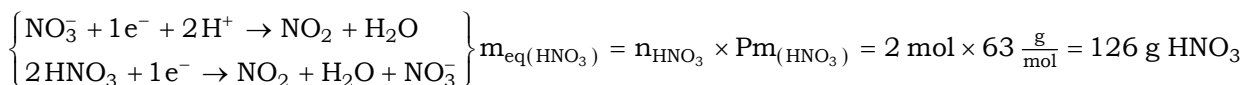
$$\left\{ \begin{array}{l} N_{\text{eq}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)} = N_{\text{eq}(\text{KMnO}_4)} \\ \frac{m_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2}}{m_{\text{eq}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)}} = \frac{m_{\text{KMnO}_4}}{m_{\text{eq}(\text{KMnO}_4)}} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} m_{\text{KMnO}_4} = \frac{m_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2}}{m_{\text{eq}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)}} \times m_{\text{eq}(\text{KMnO}_4)} = \frac{1,0 \text{ g}}{0,62 \text{ g}} \times 158 \text{ g} = 254,8 \text{ g} \end{array} \right.$$

5) Calcula el volumen de una disolución de ácido nítrico de concentración 0,050 mol/L que reaccionará con 0,3175 g de Cu, si el ácido nítrico se transforma en dióxido de nitrógeno y el cobre en ion cobre (II). [400 mL]

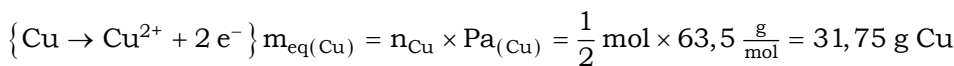
Respuesta:



Semirreacción de reducción:



Semirreacción de oxidación:

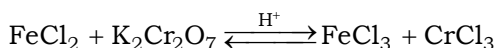


$$\left\{ \begin{array}{l} N_{\text{eq}(\text{HNO}_3)} = N_{\text{eq}(\text{Cu})} \\ \frac{m_{\text{HNO}_3}}{m_{\text{eq}(\text{HNO}_3)}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{eq}(\text{Cu})}} \end{array} \right.$$

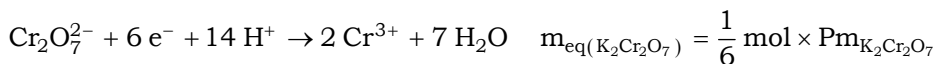
$$\left\{ \begin{array}{l} m_{\text{HNO}_3} = \frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{eq}(\text{Cu})}} \times m_{\text{eq}(\text{HNO}_3)} = \frac{0,3175 \text{ g}}{31,75 \text{ g}} \times 126 \text{ g} = 1,26 \text{ g HNO}_3 \\ V_{\text{HNO}_3} = \frac{n_{\text{HNO}_3}}{C_{\text{HNO}_3}} = \frac{1,26 \text{ g HNO}_3}{63 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \times \frac{1 \text{ mol}}{0,050 \text{ L}} = 0,400 \text{ L} \end{array} \right.$$

6) Una disolución de dicloruro de hierro reacciona con 20 mL de una disolución de dicromato de potasio, de concentración 0,20 mol/L, en medio de ácido clorhídrico. El catión hierro (II) se transforma a catión hierro (III), y el anión dicromato a catión cromo (III). Escribe las semirreacciones de oxidación y de reducción, la reacción iónica global y la reacción molecular. Calcula la masa de dicloruro de hierro (II) que ha reaccionado. Datos: (Fe) = 55,85; (Cl) = 35,45. [3,04 g]

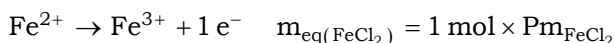
Respuesta:



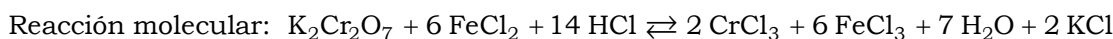
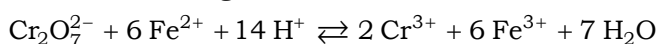
Semirreacción de reducción:



Semirreacción de oxidación:



Reacción iónica global:

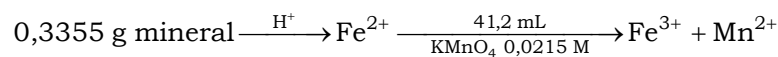


$$\left\{ \begin{array}{l} n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = C \times V = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,020 \text{ L} = 0,004 \text{ mol} \\ 0,004 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times \frac{6 \text{ mol FeCl}_2}{1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times \frac{126,75 \text{ g FeCl}_2}{1 \text{ mol FeCl}_2} = 3,04 \text{ g FeCl}_2 \end{array} \right.$$

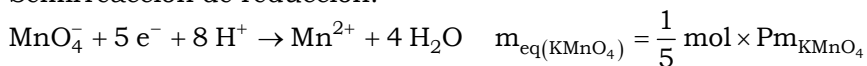
$$\left\{ \begin{array}{l} N_{\text{eq}(\text{FeCl}_2)} = N_{\text{eq}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} \\ \frac{m_{\text{FeCl}_2}}{m_{\text{eq}(\text{FeCl}_2)}} = \frac{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{m_{\text{eq}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \frac{m_{\text{FeCl}_2}}{m_{\text{eq}(\text{FeCl}_2)}} = \frac{n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times Pm_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{\frac{1}{6} \text{ mol} \times Pm_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} = \frac{n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{\frac{1}{6} \text{ mol}} = \frac{0,004 \text{ mol}}{\frac{1}{6} \text{ mol}} = 0,024 \\ m_{\text{FeCl}_2} = 0,024 \times 126,75 \text{ g FeCl}_2 = 3,04 \text{ g FeCl}_2 \end{array} \right.$$

7) Una muestra de 0,3355 g de un mineral de hierro, se disuelve en una disolución ácida, quedando todo el hierro en forma de catión hierro(II). A continuación se titula con una disolución de permanganato de potasio, de concentración 0,0215 mol/L, gastándose en la titulación 41,2 mL. En la titulación el catión hierro(II) se oxida a hierro(III) y el anión permanganato se reduce a catión manganeso(II). Calcula el porcentaje de hierro en la muestra mineral. Dato: (Fe) = 55,85. [73,7%]

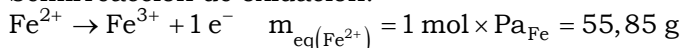
Respuesta:



Semirreacción de reducción:



Semirreacción de oxidación:

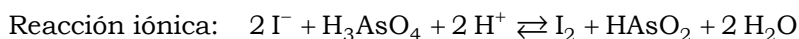
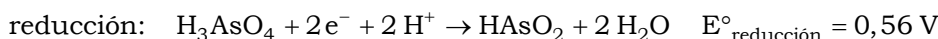
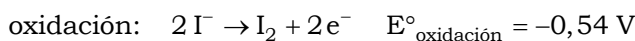
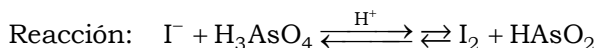


$$N_{\text{eq}(\text{Fe}^{2+})} = N_{\text{eq}(\text{KMnO}_4)} \left\{ \begin{array}{l} \frac{m_{\text{Fe}}}{m_{\text{eq}(\text{Fe}^{2+})}} = \frac{m_{\text{KMnO}_4}}{m_{\text{eq}(\text{KMnO}_4)}} = \frac{n_{\text{KMnO}_4} \times Pm_{\text{KMnO}_4}}{\frac{1}{5} \text{ mol} \times Pm_{\text{KMnO}_4}} = \frac{n_{\text{KMnO}_4}}{\frac{1}{5} \text{ mol}} \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{m_{\text{Fe}}}{m_{\text{eq}(\text{Fe}^{2+})}} = \frac{(0,0215 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,0412 \text{ L})}{\frac{1}{5} \text{ mol}} = 4,429 \cdot 10^{-3} \\ m_{\text{Fe}} = 4,429 \cdot 10^{-3} \times 55,85 \text{ g Fe} = 0,247 \text{ g} \end{array} \right\} \quad \frac{0,247 \text{ g Fe}}{0,3355 \text{ g mineral}} \times 100 = 73,7\%$$

8) En medio ácido y en las condiciones estándar el anión yoduro se oxida a diyodo por medio del tetraoxoarseniato(V) de hidrógeno, el cual se reduce a ácido dioxoarsénico(III). a) Demuestra que la reacción es espontánea; b) calcula la constante de equilibrio de la reacción; c) indica la influencia en el equilibrio de un aumento del pH. Datos: $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) = 0,56 \text{ V}$. [a) -3,86 kJ/mol; b) 4,74; c) desplaza hacia la izquierda]

Respuesta:



$$E^\circ = E^\circ_{\text{reducción}(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2)} + E^\circ_{\text{oxidación}(\text{I}^-/\text{I}_2)} = 0,56 \text{ V} - 0,54 \text{ V} = 0,02 \text{ V}$$

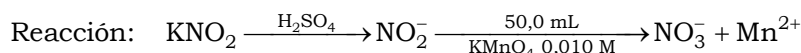
$$\Delta G^\circ = -n_e F E^\circ = -2 \times 96485 \frac{\text{C}}{\text{mole}^-} \times 0,02 \text{ V} = -3.859,4 \frac{\text{J}}{\text{mol}} < 0$$

$$\text{Equilibrio: } \Delta_r G = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta G = 0 = -n_e F E \\ E = 0 \\ \Delta_r G^\circ = -n_e F E^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}} \end{array} \right\} \quad E^\circ = \frac{RT}{n_e F} \ln K_{\text{eq}}$$

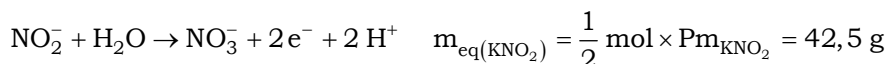
$$\left\{ E^\circ = \frac{0,05916 \text{ V}}{n_e} \log K_{\text{eq}} \right\} \quad K_{\text{eq}} = 10^{\left(\frac{n_e E^\circ}{0,05916 \text{ V}} \right)} = 4,74$$

9) Queremos saber la pureza en nitrito de potasio de una muestra de 0,125 g. Para ello realizamos una titulación con permanganato de potasio. En primer lugar se disuelve la muestra en 100 mL de agua y se acidula con ácido sulfúrico. Luego se valora con una disolución de permanganato de potasio, de concentración 0,010 mol/L, y se gastan 50 mL hasta llegar al punto de equivalencia. Sabemos que el anión nitrito se ha transformado en anión nitrato y el anión permanganato en catión manganeso(II). a) Escribe la reacción redox ajustada; b) calcula la masa equivalente del nitrito de potasio en esta reacción; c) determina el porcentaje de nitrito de potasio en la muestra inicial. Datos: (K) = 39; (N) = 14; (O) = 16; (Mn) = 55. [b) 42,5 g; c) 85%]

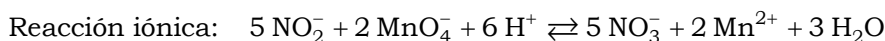
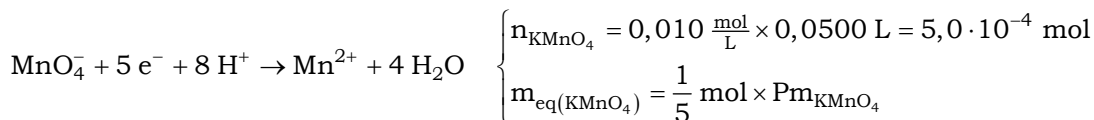
Respuesta:



Semirreacción de oxidación:



Semirreacción de reducción:



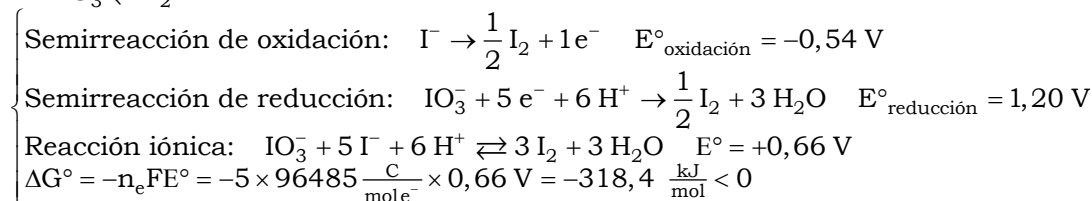
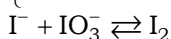
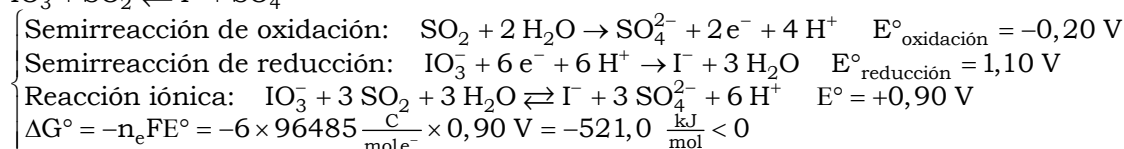
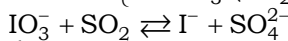
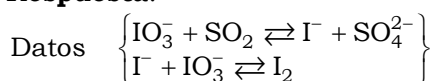
$$\left\{ \begin{array}{l} N_{\text{eq}(\text{KNO}_2)} = N_{\text{eq}(\text{KMnO}_4)} \\ \frac{m_{\text{KNO}_2}}{m_{\text{eq}(\text{KNO}_2)}} = \frac{m_{\text{KMnO}_4}}{m_{\text{eq}(\text{KMnO}_4)}} \end{array} \right\} \frac{m_{\text{KNO}_2}}{m_{\text{eq}(\text{KNO}_2)}} = \frac{m_{\text{KMnO}_4}}{m_{\text{eq}(\text{KMnO}_4)}} = \frac{n_{\text{KMnO}_4} \times Pm_{\text{KMnO}_4}}{\frac{1}{5} \text{ mol} \times Pm_{\text{KMnO}_4}} = \frac{n_{\text{KMnO}_4}}{\frac{1}{5} \text{ mol}} = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$\left\{ m_{\text{KNO}_2} = 2,5 \cdot 10^{-3} \times m_{\text{eq}(\text{KNO}_2)} = 2,5 \cdot 10^{-3} \times 42,5 \text{ g} = 0,106 \text{ g} \right\} \frac{0,106 \text{ g KNO}_2}{0,125 \text{ g muestra}} \times 100 = 85\%$$

10) La preparación industrial del yoduro se realiza a partir del anión yodato a través de dos procesos sucesivos. En el primero, el anión yodato, disuelto en agua, reacciona con dióxido de azufre, para reducirse a ion yoduro y el dióxido de azufre oxidarse a ion sulfato. En el segundo proceso, el ion yoduro formado se hace reaccionar con ion yodato para obtener el yodo. Se pide: a) escribir las reacciones ajustadas de los dos procesos; b) demostrar que ambas reacciones se hallan favorecidas termodinámicamente en condiciones estándar.

Datos: $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$; $E^\circ[(\text{IO}_3)^-/\text{I}_2] = 1,20 \text{ V}$; $E^\circ[(\text{IO}_3)^-/\text{I}^-] = 1,10 \text{ V}$; $E^\circ[(\text{SO}_4)^{2-}/\text{SO}_2] = 0,20 \text{ V}$. [b] - 521 kJ/mol y -318,44 kJ/mol]

Respuesta:



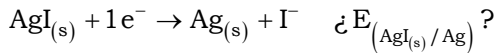
11) Calcula los potenciales de reducción para las tres semirreacciones:

a) $\text{AgI}_{(\text{s})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{I}^-$ si $[\text{I}^-] = 1 \text{ M}$; $K_s(\text{AgI}) = 8,5 \times 10^{-17}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$.

b) $\text{PbSO}_{4(\text{s})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}_{(\text{s})} + (\text{SO}_4)^{2-}$ si $[(\text{SO}_4)^{2-}] = 0,5 \text{ M}$; $K_s(\text{PbSO}_4) = 1,3 \times 10^{-8}$; $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,126 \text{ V}$.

c) $\text{PbO}_{2(\text{s})} + 4\text{H}^+ + (\text{SO}_4)^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_{4(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O}$ si $[(\text{SO}_4)^{2-}] = 0,5 \text{ M}$; $K_s(\text{PbSO}_4) = 1,3 \times 10^{-8}$; $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$; $E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = 1,455 \text{ V}$. Datos: $E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,126 - (0,05916/2) \times \log(1/[\text{Pb}^{2+}])$; $E(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = 1,455 - (0,05916/2) \times \log([\text{Pb}^{2+}]/[\text{H}^+]^4)$. Resultados: [a] -0,151 V; b) -0,350 V; c) 1,679 V

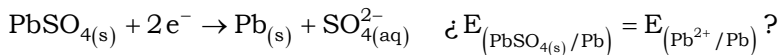
Respuesta:



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{AgI}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}_{(aq)}^+ + \text{I}_{(aq)}^- \quad K_{\text{PS}} = [\text{Ag}_{(aq)}^+][\text{I}_{(aq)}^-] \\ \text{Ag}_{(aq)}^+ + 1e^- \rightarrow \text{Ag}_{(s)} \quad E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} - \frac{0,05916 \text{ V}}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}_{(aq)}^+]} \end{array} \right.$$

$$E_{(\text{AgI}_{(s)}/\text{Ag})} = E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} - \frac{0,05916 \text{ V}}{1} \log \frac{[\text{I}_{(aq)}^-]}{K_{\text{PS}}}$$

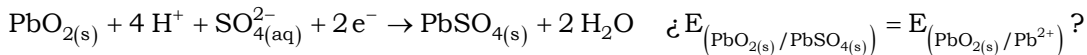
$$E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = 0,80 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{1} \log \frac{1}{8,5 \cdot 10^{-17} \text{ M}} = -0,15 \text{ V}$$



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{PbSO}_{4(s)} \rightleftharpoons \text{Pb}_{(aq)}^{2+} + \text{SO}_{4(aq)}^{2-} \quad K_{\text{PS}} = [\text{Pb}_{(aq)}^{2+}][\text{SO}_{4(aq)}^{2-}] \\ \text{Pb}_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}_{(s)} \quad E_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} = E^\circ_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{[\text{Pb}_{(aq)}^{2+}]} \end{array} \right.$$

$$E_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} = E^\circ_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{SO}_{4(aq)}^{2-}]}{K_{\text{PS}}}$$

$$E_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} = -0,126 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \frac{0,5}{1,3 \cdot 10^{-8} \text{ M}} = -0,350 \text{ V}$$

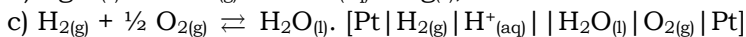
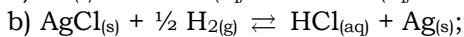
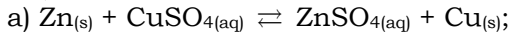


$$\left\{ \begin{array}{l} \text{PbSO}_{4(s)} \rightleftharpoons \text{Pb}_{(aq)}^{2+} + \text{SO}_{4(aq)}^{2-} \quad K_{\text{PS}} = [\text{Pb}_{(aq)}^{2+}][\text{SO}_{4(aq)}^{2-}] \\ \text{PbO}_{2(s)} + 4 \text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Pb}_{(aq)}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \quad E_{(\text{PbO}_{2(s)}/\text{Pb}^{2+})} = E^\circ_{(\text{PbO}_{2(s)}/\text{Pb}^{2+})} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{Pb}_{(aq)}^{2+}]}{[\text{H}^+]^4} \end{array} \right.$$

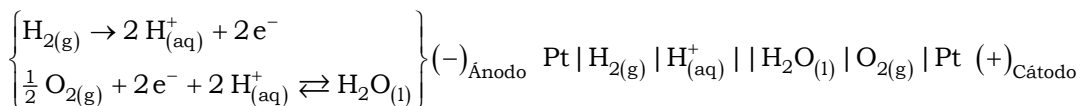
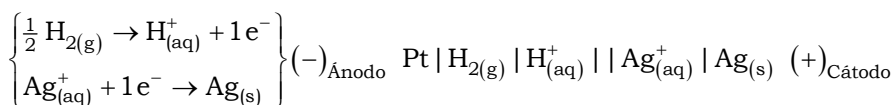
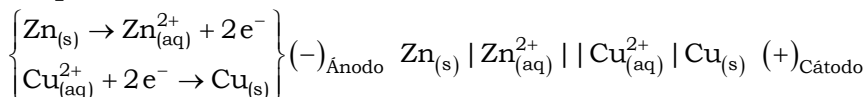
$$E_{(\text{PbO}_{2(s)}/\text{Pb}^{2+})} = E^\circ_{(\text{PbO}_{2(s)}/\text{Pb}^{2+})} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \frac{K_{\text{PS}}}{[\text{SO}_{4(aq)}^{2-}][\text{H}^+]^4}$$

$$E_{(\text{PbO}_{2(s)}/\text{Pb}^{2+})} = 1,455 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \frac{1,3 \cdot 10^{-8}}{0,5 \times 1^4} = 1,679 \text{ V}$$

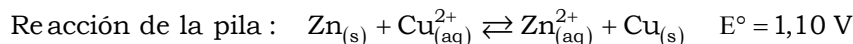
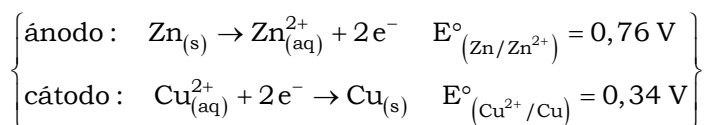
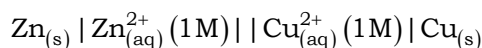
12) Escribe las células galvánicas en las que las reacciones sean:



Respuesta:



13) Sea la célula $-\text{Zn} | \text{ZnSO}_{4(aq)}(1\text{M}) || \text{CuSO}_{4(aq)}(1\text{M}) | \text{Cu}^+$. Calcula: a) la fem de la célula galvánica a 25°C; b) la función de Gibbs de la reacción; c) la constante de equilibrio una vez alcanzado éste. Datos: $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$. [a] 1,10 V; b) - 212,3 kJ/mol; c) $1,64 \times 10^{37}$

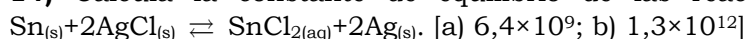
Respuesta:

$$\Delta_r G^\circ = -n_e F E^\circ = -2 \times 96485 \frac{\text{C}}{\text{mole}^-} \times 1,10 \text{ V} = -212,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

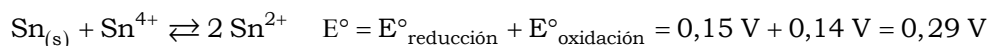
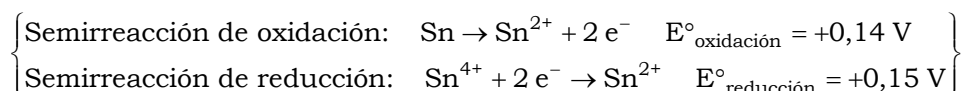
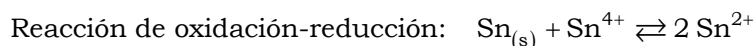
$$\text{Equilibrio: } \left\{ \Delta_r G^\circ = -n_e F E^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}} \right\}$$

$$K_{\text{eq}} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{(-212,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})}{8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 298 \text{ K}}\right) = 1,64 \cdot 10^{37}$$

14) Calcula la constante de equilibrio de las reacciones: a) $\text{Sn}_{(s)} + \text{Sn}^{4+}_{(aq)} \rightleftharpoons 2\text{Sn}^{2+}_{(aq)}$; b)

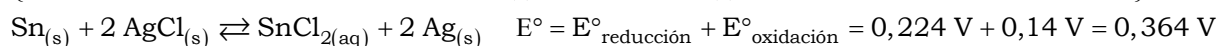
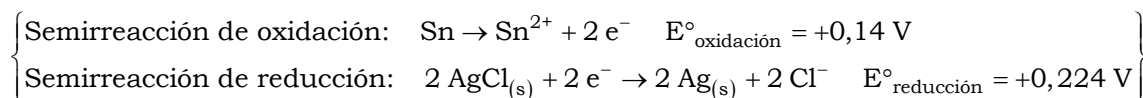
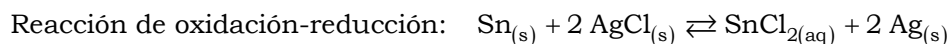


Datos: $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15\text{V}$; $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14\text{V}$; $E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0,224\text{V}$.

Respuesta:

$$\text{Equilibrio: } \Delta_r G = -n_e F E = 0$$

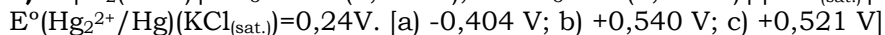
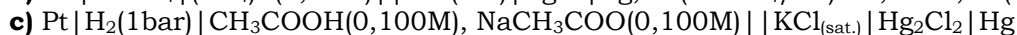
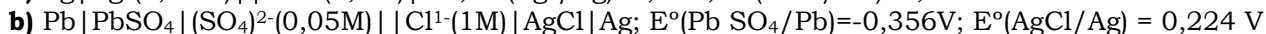
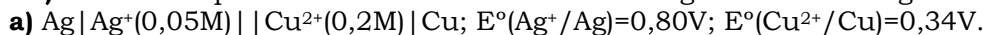
$$\left\{ \Delta_r G^\circ = -n_e F E^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}} \right\} \left\{ K_{\text{eq}} = \exp\left(\frac{n_e F E^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2 \times 0,29 \text{ V}}{0,02569 \text{ V}}\right) = 6,4 \cdot 10^9 \right\}$$



$$\text{Equilibrio: } \Delta_r G = -n_e F E = 0$$

$$\left\{ \Delta_r G^\circ = -n_e F E^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}} \right\} \left\{ K_{\text{eq}} = \exp\left(\frac{n_e F E^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2 \times 0,364 \text{ V}}{0,02569 \text{ V}}\right) = 2,0 \cdot 10^{12} \right\}$$

15) Calcula los potenciales de célula o fem de las siguientes células galvánicas:

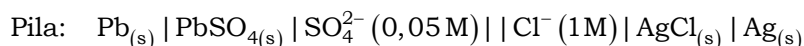
**Respuesta:**



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Semirreacción de oxidación: } 2 \text{ Ag} \rightarrow 2 \text{ Ag}^+ + 2 \text{ e}^- \\ E_{\text{oxidación}} = E^{\circ}_{\text{oxidación}} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log [\text{Ag}^+]^2 = -0,80 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log 0,05^2 = -0,723 \text{ V} \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Semirreacción de reducción: } \text{Cu}^{2+} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Cu} \\ E_{\text{reducción}} = E^{\circ}_{\text{reducción}} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} = 0,34 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{0,2} = 0,319 \text{ V} \end{array} \right\}$$

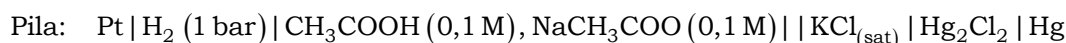
$$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{ Ag} \rightleftharpoons \text{Cu} + 2 \text{ Ag}^+ \quad E = E_{\text{reducción}} + E_{\text{oxidación}} = 0,299 \text{ V} - 0,723 \text{ V} = -0,404 \text{ V}$$



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Semirreacción de oxidación: } \text{Pb}_{(s)} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_{4(s)} + 2 \text{ e}^- \\ E_{\text{oxidación}} = E^{\circ}_{\text{oxidación}} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]} = +0,356 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{0,05} = 0,3175 \text{ V} \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Semirreacción de reducción: } 2 \text{ AgCl}_{(s)} + 2 \text{ e}^- \rightarrow 2 \text{ Ag}_{(s)} + 2 \text{ Cl}^- \\ E_{\text{reducción}} = E^{\circ}_{\text{reducción}} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log [\text{Cl}^-]^2 = 0,224 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log 1^2 = 0,224 \text{ V} \end{array} \right\}$$

$$2 \text{ AgCl}_{(s)} + \text{Pb}_{(s)} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons 2 \text{ Ag}_{(s)} + 2 \text{ Cl}^- + \text{PbSO}_{4(s)} \quad E = E_{\text{reducción}} + E_{\text{oxidación}} = 0,54 \text{ V}$$



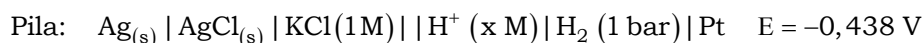
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Semirreacción de oxidación: } \text{H}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- \\ E_{\text{oxidación}} = 0 - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log [\text{H}^+]^2 = 0,05916 \times \text{pH} = 0,05916 \times 4,75 = 0,281 \text{ V} \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Semirreacción de reducción: } \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{ e}^- \rightarrow 2 \text{ Hg} + 2 \text{ Cl}^- \\ E_{\text{reducción}} = 0,24 \text{ V} \end{array} \right\}$$

$$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_{2(g)} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons 2 \text{ Hg} + 2 \text{ Cl}^- + 2 \text{ H}^+ \quad E = E_{\text{reducción}} + E_{\text{oxidación}} = 0,521 \text{ V}$$

16) La siguiente célula galvánica $-\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}(1 \text{ M}) || \text{H}^+(\text{xM}) | \text{H}_2(1 \text{ bar}) | \text{Pt}$, tiene una fem negativa de $-0,438 \text{ V}$. Calcula el pH de la disolución desconocida ácida. Dato: $E^{\circ}(\text{AgCl}/\text{Ag})=0,224 \text{ V}$ [pH = 3,64]

Respuesta:



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Semirreacción de oxidación: } 2 \text{ Ag}_{(s)} + 2 \text{ Cl}^- \rightarrow 2 \text{ AgCl}_{(s)} + 2 \text{ e}^- \\ E_{\text{oxidación}} = E^{\circ}_{\text{oxidación}} = -0,224 \text{ V} \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Semirreacción de reducción: } 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{H}_2 \\ E_{\text{reducción}} = -\frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2} = -0,05916 \times \text{pH} \end{array} \right\}$$

$$2 \text{ Ag}_{(s)} + 2 \text{ Cl}^- + 2 \text{ H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{ AgCl}_{(s)} + \text{H}_2 \quad E = E_{\text{reducción}} + E_{\text{oxidación}}$$

$$E_{\text{reducción}} = E - E_{\text{oxidación}} = -0,438 \text{ V} + 0,224 \text{ V} = -0,214 \text{ V} = -0,05916 \times \text{pH}$$

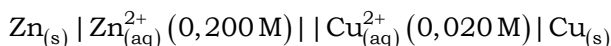
$$\text{pH} = 3,62$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-3,62} \text{ M} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

17) Sea la siguiente pila: $\text{Zn}_{(s)} | \text{Zn}^{2+}_{(aq)} (0,200 \text{ M}) || \text{Cu}^{2+}_{(aq)} (0,020 \text{ M}) | \text{Cu}_{(s)}$. Calcula: a) el potencial o fem de la célula; b) la energía libre de la reacción; c) el valor de la constante de equilibrio; d) los potenciales de cada electrodo cuando se alcanza el equilibrio que es cuando se descarga de la cé-

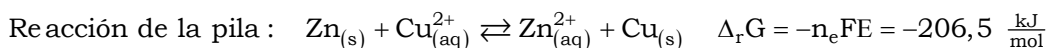
lula, así como las concentraciones de los iones. Datos: $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{V}$.
[a] 1,07 V; b) -206,5 kJ/mol; c) $1,6 \cdot 10^{37}$; d) $\pm 0,779\text{ V}$, 0,22 M, $1,5 \cdot 10^{-38}\text{ M}$

Respuesta:



$$\left\{ \begin{array}{l} (-)\text{ánodo: } \text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}_{(aq)}^{2+} + 2e^- \quad E_{\text{oxidación}} = 0,76\text{ V} - \frac{0,05916\text{ V}}{2} \log [\text{Zn}_{(aq)}^{2+}] = 0,78\text{ V} \\ (+)\text{cátodo: } \text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)} \quad E_{\text{reducción}} = 0,34\text{ V} - \frac{0,05916\text{ V}}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} = 0,29\text{ V} \end{array} \right\}$$

$$E = E_{\text{reducción}} + E_{\text{oxidación}} = 1,07\text{ V}$$



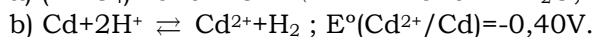
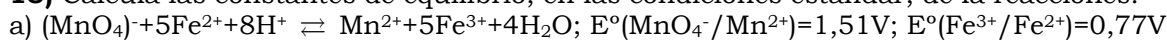
$$\text{Equilibrio: } \Delta_r G = -n_e F E = 0 \quad \{E = 0 = E_{\text{reducción}} + E_{\text{oxidación}}\}$$

$$\{\Delta_r G^\circ = -n_e F E^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}}\} \quad K_{\text{eq}} = \exp\left(\frac{n_e F E^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2 \times 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \times 1,10\text{ V}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 298\text{ K}}\right) = 1,6 \cdot 10^{37}$$

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}}} = \frac{0,2 + x}{0,02 - x} \quad \{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{eq}} = 0,2 + 0,02 = 0,22\text{ M}\}$$

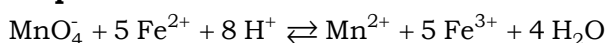
$$\left\{ \begin{array}{l} E_{\text{oxidación}} = 0,76\text{ V} - \frac{0,05916\text{ V}}{2} \log 0,22 = 0,779\text{ V} \\ E_{\text{reducción}} = -0,779\text{ V} = 0,34\text{ V} - \frac{0,05916\text{ V}}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad \{[\text{Cu}^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-38}\text{ M}\} \end{array} \right\}$$

18) Calcula las constantes de equilibrio, en las condiciones estándar, de las reacciones:



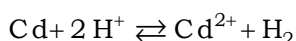
[a] $3,8 \cdot 10^{62}$; b) $3,4 \cdot 10^{13}$; c) $4,3 \cdot 10^{20}$

Respuesta:



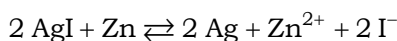
$$\left\{ \begin{array}{l} 5\text{Fe}^{2+} \rightarrow 5\text{Fe}^{3+} + 5e^- \quad E^\circ_{\text{oxidación}} = -0,77\text{ V} \\ \text{MnO}_4^- + 5e^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad E^\circ_{\text{reducción}} = +1,51\text{ V} \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} E^\circ = E^\circ_{\text{reducción}} + E^\circ_{\text{oxidación}} = 0,74\text{ V} \\ \Delta_r G^\circ = -n_e F E^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}} \end{array} \right\} K_{\text{eq}} = \exp\left(\frac{n_e F E^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{5 \times 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \times 0,74\text{ V}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 298\text{ K}}\right) = 3,8 \cdot 10^{62}$$



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2e^- \quad E^\circ_{\text{oxidación}} = +0,40\text{ V} \\ 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 \quad E^\circ_{\text{reducción}} = 0,0\text{ V} \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} E^\circ = E^\circ_{\text{reducción}} + E^\circ_{\text{oxidación}} = 0,40\text{ V} \\ \Delta_r G^\circ = -n_e F E^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}} \end{array} \right\} K_{\text{eq}} = \exp\left(\frac{n_e F E^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2 \times 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \times 0,40\text{ V}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 298\text{ K}}\right) = 3,4 \cdot 10^{13}$$



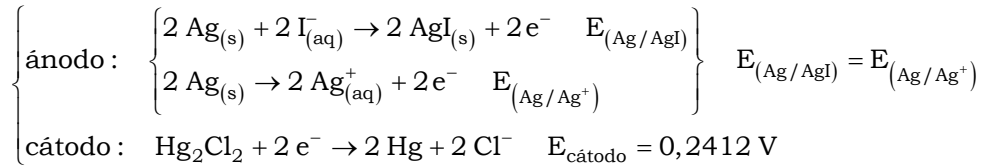
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^- \quad E^\circ_{\text{oxidación}} = +0,76\text{ V} \\ 2\text{AgI} + 2e^- \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{I}^- \quad E^\circ_{\text{reducción}} = -0,15\text{ V} \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} E^\circ = E^\circ_{\text{reducción}} + E^\circ_{\text{oxidación}} = 0,61\text{ V} \\ \Delta_r G^\circ = -n_e F E^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}} \end{array} \right\} K_{\text{eq}} = \exp\left(\frac{n_e F E^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2 \times 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \times 0,61\text{ V}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 298\text{ K}}\right) = 4,3 \cdot 10^{20}$$

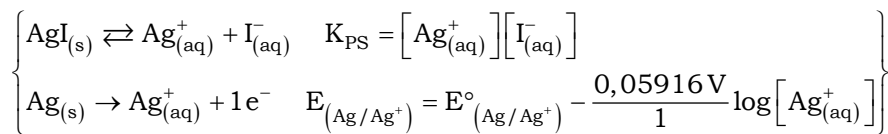
19) La célula galvánica $-Ag|AgI|I^- (0,10M) || KCl_{(sat.)}|Hg_2Cl_2|Hg^+$, tiene un potencial de +0,331 V. El potencial de electrodo del cátodo es de 0,2412V. Calcula el producto de solubilidad del AgI. Dato: $E^\circ(Ag^+/Ag)=0,80V$. $[9,1 \cdot 10^{-17}]$.

Respuesta:

Pila: $(-)Ag|AgI_{(s)}|I^- (0,1 M) || KCl_{(sat.)}|Hg_2Cl_2|Hg(+)$ $E = +0,331 V$



$$\left\{ \begin{array}{l} E = E_{\text{cátodo}} + E_{(Ag/Ag^+)} \\ E_{(Ag/Ag^+)} = E - E_{\text{cátodo}} = +0,331 V - 0,2412 V = 0,0898 V \end{array} \right.$$

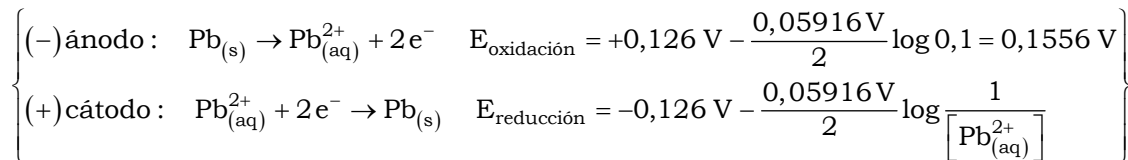


$$0,0898 V = -0,80 V - \frac{0,05916 V}{1} \log [Ag^+_{(aq)}] \quad \left\{ \begin{array}{l} [Ag^+_{(aq)}] = 9,1 \cdot 10^{-16} M \\ K_{PS} = [Ag^+_{(aq)}][I^-_{(aq)}] = 9,1 \cdot 10^{-16} \times 0,1 = 9,1 \cdot 10^{-17} \end{array} \right.$$

20) Calcula el valor de x: $-Pb_{(s)}|Pb^{2+}_{(aq)}(0,100M) || Pb^{2+}_{(aq)}(x M)|Pb_{(s)}+$. La fem o potencial de la célula es 0,0089 V. Dato: $E^\circ (Pb^{2+}/Pb) = -0,126 V$. $[0,200 M]$

Respuesta:

$(-)Pb_{(s)}|Pb^{2+}_{(aq)}(0,100 M) || Pb^{2+}_{(aq)}(x M)|Pb_{(s)}(+)$ $E = 0,0089 V$



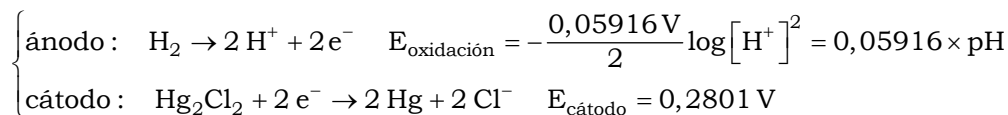
$$E = 0,0089 V = E_{\text{reducción}} + E_{\text{oxidación}}$$

$$E_{\text{reducción}} = 0,0089 V - 0,1556 V = -0,1467 V \quad \left\{ \begin{array}{l} -0,1467 V = -0,126 V - \frac{0,05916 V}{2} \log \frac{1}{[Pb^{2+}_{(aq)}]} \\ [Pb^{2+}_{(aq)}] = 0,200 M \end{array} \right.$$

21) La siguiente célula $Pt|H_2(1bar)|NH_4Cl(0,100M) || KCl(1M)|Hg_2Cl_2|Hg$. Tiene 0,582V de fem. Si el potencial del cátodo es de 0,2801V, calcula la constante de basicidad del amoníaco. $[1,6 \times 10^{-5}]$

Respuesta:

Pila: $(-)Pt|H_{2(g)}(1 bar)|NH_4Cl(0,1 M) || KCl(1 M)|Hg_2Cl_2|Hg(+)$ $E = 0,582 V$



$$\left\{ \begin{array}{l} E = E_{\text{cátodo}} + E_{(H_2/H^+)} \\ E_{(H_2/H^+)} = E - E_{\text{cátodo}} = 0,582 V - 0,2801 V = 0,3019 V \\ \text{pH} = 5,10 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_4\text{Cl}_{(s)} \rightarrow \text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)} \\ \text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_{\text{eq}(\text{NH}_4^+)} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{(10^{-5,1})^2}{0,1 \cdot 10^{-5,1}} = 6,31 \cdot 10^{-10} \end{array} \right\}$$

$$K_{(\text{NH}_3)} = \frac{K_w}{K_{(\text{NH}_4^+)}} = \frac{10^{-14}}{6,31 \cdot 10^{-10}} = 1,58 \cdot 10^{-5}$$

22) Una batería de coche se representa por $-\text{Pb}_{(s)} | \text{PbSO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{PbO}_{2(s)}+$. Siendo las semirreacciones: $\text{Pb}_{(s)} + (\text{SO}_4)^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2 e^-$; $\text{PbO}_{2(s)} + (\text{SO}_4)^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{PbSO}_4$. La concentración de ácido sulfúrico es 0,50 M, el producto de solubilidad del sulfato de plomo es $1,3 \times 10^{-8}$ y $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = 0,126 \text{ V}$. Calcula la fem de la batería a 25°C . [2 V]

Respuesta:

Pila: $\text{Pb}_{(s)} | \text{PbSO}_{4(s)}, \text{H}_2\text{SO}_{4(aq)} (0,5 \text{ M}) | \text{PbO}_{2(s)}$

$$\text{ánodo:} \left\{ \begin{array}{l} \text{Pb}_{(s)} \rightarrow \text{Pb}^{2+}_{(aq)} + 2 e^- \\ \text{Pb}_{(s)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)} \rightarrow \text{PbSO}_{4(s)} + 2 e^- \end{array} \right\} E_{(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+})} = 0,350 \text{ V}$$

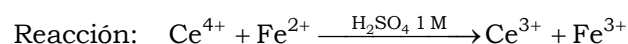
$$\text{cátodo:} \left\{ \begin{array}{l} \text{PbO}_{2(s)} + 4\text{H}^+_{(aq)} + 2 e^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \\ \text{PbO}_{2(s)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)} + 4\text{H}^+_{(aq)} + 2 e^- \rightarrow \text{PbSO}_{4(s)} + 2\text{H}_2\text{O} \end{array} \right\} E_{(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+})} = 1,68 \text{ V}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+})} = 0,126 - \frac{0,05916}{2} \log [\text{Pb}^{2+}] = 0,126 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{K_s}{[\text{SO}_4^{2-}]} = 0,350 \text{ V} \\ E_{(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+})} = 1,46 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{H}^+]^4} = 1,46 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{K_s}{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^4} = 1,68 \text{ V} \end{array} \right.$$

$$\text{Pb}_{(s)} + \text{PbO}_{2(s)} + 2\text{SO}_4^{2-}_{(aq)} + 4\text{H}^+_{(aq)} \rightleftharpoons 2\text{PbSO}_{4(s)} + 2\text{H}_2\text{O} \quad E = E_{(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+})} + E_{(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+})} = 2,03 \text{ V}$$

23) En una disolución de ácido sulfúrico de concentración 1 M, el catión cerio(IV) oxida al catión hierro(II), el primero se reduce al catión cerio(III) y el segundo se oxida al catión hierro(III). Calcula la constante de equilibrio de la reacción. Datos: $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,674 \text{ V}$. [$9,0 \cdot 10^{12}$]

Respuesta:



$$\Delta_r G^\circ = -n_e F E^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}}$$

$$\text{Semirreacción de oxidación: } \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1 e^- \quad E^\circ_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})} = -0,674 \text{ V}$$

$$\text{Semirreacción de reducción: } \text{Ce}^{4+} + 1 e^- \rightarrow \text{Ce}^{3+} \quad E^\circ_{(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})} = +1,44 \text{ V}$$

$$\text{Reacción global: } \text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+} \quad E^\circ = 0,766 \text{ V}$$

$$K_{\text{eq}} = \exp\left(\frac{n_e F E^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{1 \times 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \times 0,766 \text{ V}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 298 \text{ K}}\right) = 9,0 \cdot 10^{12}$$

24) La corrosión de los metales consiste en su oxidación para formar iones con una concentración al menos de 10^{-6} M . La oxidación se debe fundamentalmente a las reacciones de reducción siguientes: a) en condiciones ácidas $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 e^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ ($E^\circ = 1,23 \text{ V}$) y b) en condiciones básicas $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 e^- \rightarrow 4 \text{HO}^-$ ($E^\circ = 0,40 \text{ V}$). Siendo la relación potencial con el pH la siguiente $E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,05916 \times \text{pH}$; $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 - 0,05916 \times \text{pH}$. Los potenciales de reducción estándar de los metales Al, Cu, Fe, Ag, Pb y Au son conocidos. Determina si se corroerán en las condiciones de $\text{pH} = 1$; $\text{pH} = 7$ y $\text{pH} = 14$. Datos: $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,40 \text{ V}$. [Se corroen en todos los valores de pH los metales Al, Fe, Pb y Cu; la Ag a pH neutro y ácido y el Au a pH muy ácido]

Respuesta:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} \\ E_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})} = 1,23 - \frac{0,05916}{4} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^4} = 1,23 - 0,05916 \times \text{pH} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} E_{(\text{pH}=1)} = 1,17 \text{ V} \\ E_{(\text{pH}=7)} = 0,82 \text{ V} \\ E_{(\text{pH}=14)} = 0,40 \text{ V} \end{array} \right.$$

Potenciales de los metales que se oxidan a todos los valores de pH:

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{(\text{Al}^{3+}/\text{Al})} = -1,66 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{3} \log \frac{1}{10^{-6}} = -1,78 \text{ V} \\ E_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})} = -0,44 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{10^{-6}} = -0,62 \text{ V} \\ E_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} = -0,13 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{10^{-6}} = -0,31 \text{ V} \\ E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = 0,34 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{10^{-6}} = 0,16 \text{ V} \end{array} \right.$$

Potencial del metal que se oxida a valores de pH neutro y ácidos:

$$\left\{ E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = 0,80 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{1} \log \frac{1}{10^{-6}} = 0,45 \text{ V} \right\}$$

Potencial del metal que se oxida a valores de pH muy ácido:

$$\left\{ E_{(\text{Au}^{3+}/\text{Au})} = 1,40 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{3} \log \frac{1}{10^{-6}} = 1,28 \text{ V} \right\}$$

25) Determinar la intensidad de corriente que en media hora deposita electrolíticamente 280 mg de plata. ¿Cuántos miligramos de cobre, de una disolución de sulfato de cobre(II) se depositaría con la misma carga?. [0,14 A; 0,0825 g de Cu]

Respuesta:

La reducción del ion plata en el cátodo: $\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}_{(\text{s})}$

$$m_{\text{eq}(\text{Ag})} = 1 \text{ mol}_{(\text{Ag})} \times Pa_{(\text{Ag})} = 1 \text{ mol} \times 107,87 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 107,87 \text{ g}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} N_{\text{eq}(\text{Ag})} = N_{\text{eq}(\text{e}^-)} = \frac{I \times t}{96.485 \text{ C}} \\ \frac{m_{(\text{Ag})}}{m_{\text{eq}(\text{Ag})}} = \frac{I \times t}{96.485 \text{ C}} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} I = \frac{m_{(\text{Ag})} \times 96.485 \text{ C}}{m_{\text{eq}(\text{Ag})} \times t} = \frac{0,280 \text{ g} \times 96.485 \text{ C}}{107,87 \text{ g} \times 1.800 \text{ s}} \\ I = 0,14 \text{ A} \end{array} \right.$$

La reducción del ion cobre(II) en el cátodo: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$

$$m_{\text{eq}(\text{Cu})} = \frac{1}{2} \text{ mol}_{(\text{Cu})} \times Pa_{(\text{Cu})} = \frac{1}{2} \text{ mol} \times 63,54 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 31,77 \text{ g}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} N_{\text{eq}(\text{Cu})} = N_{\text{eq}(\text{Ag})} \\ \frac{m_{(\text{Cu})}}{m_{\text{eq}(\text{Cu})}} = \frac{m_{(\text{Ag})}}{m_{\text{eq}(\text{Ag})}} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} m_{(\text{Cu})} = \frac{m_{(\text{Ag})}}{m_{\text{eq}(\text{Ag})}} \times m_{\text{eq}(\text{Cu})} = \frac{0,280 \text{ g}}{107,87 \text{ g}} \times 31,77 \text{ g} \\ m_{(\text{Cu})} = 0,0825 \text{ g} \end{array} \right.$$

26) ¿Qué cantidad de aluminio se podrá depositar a partir de 0,1 kg de una bauxita que contiene el 60% de riqueza en óxido de aluminio? ¿Qué intensidad de corriente se necesita para que la electrólisis dure 10 horas?. [31,76 g de Al; 9,5 A] **Respuesta:**

$$m_{(\text{Al})} \Rightarrow 100 \text{ g bauxita} \times \frac{60 \text{ g Al}_2\text{O}_3}{100 \text{ g bauxita}} \times \frac{54 \text{ g Al}}{102 \text{ g Al}_2\text{O}_3} = 31,76 \text{ g Al}$$

La reducción del ion aluminio en el cátodo: $\text{Al}_{(\text{l})}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}_{(\text{l})}$

$$m_{\text{eq}(\text{Al})} = \frac{1}{3} \text{ mol}_{(\text{Al})} \times Pa_{(\text{Al})} = \frac{1}{3} \text{ mol}_{(\text{Al})} \times 27 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 9 \text{ g}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} N_{\text{eq}(\text{Al})} = N_{\text{eq}(\text{e}^-)} = \frac{I \times t}{96.485 \text{ C}} \\ \frac{m_{(\text{Al})}}{m_{\text{eq}(\text{Al})}} = \frac{I \times t}{96.485 \text{ C}} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} I = \frac{m_{(\text{Al})} \times 96.485 \text{ C}}{m_{\text{eq}(\text{Al})} \times t} = \frac{31,76 \text{ g} \times 96.485 \text{ C}}{9 \text{ g} \times 36.000 \text{ s}} \\ I = 9,5 \text{ A} \end{array} \right.$$