

# 1000 problemas de Química General

- Estados de agregación
- Estructura atómica
- Transformaciones químicas
- Química inorgánica
- Química del carbono

M. R. FERNÁNDEZ  
J. A. FIDALGO



M. R. FERNÁNDEZ  
J. A. FIDALGO

**1 000 PROBLEMAS  
DE  
QUÍMICA GENERAL**

- ESTADOS DE AGREGACIÓN • ESTRUCTURA ATÓMICA
- TRANSFORMACIONES QUÍMICAS • QUÍMICA INORGÁNICA
- QUÍMICA DEL CARBONO

**CURSO DE ORIENTACIÓN UNIVERSITARIA  
SELECTIVIDAD  
ESCUELAS TÉCNICAS  
FACULTADES UNIVERSITARIAS**



**EDITORIAL EVEREST, S. A.**

Madrid • León • Barcelona • Sevilla • Granada • Valencia  
Zaragoza • Las Palmas de Gran Canaria • La Coruña  
Palma de Mallorca • Alicante • México • Lisboa

# 1. LA MATERIA Y SUS TRANSFORMACIONES.

## CONCEPTOS FUNDAMENTALES

### FORMULARIO-RESUMEN

**Composición centesimal de una sustancia:**

$$\% = \frac{\text{N.}^\circ \text{ átomos} \cdot A}{M} \cdot 100$$

**Deducción de fórmulas a partir de la composición centesimal:**

$$\text{N.}^\circ \text{ átomos} = \frac{\% \cdot M}{A \cdot 100}$$

(A = masa atómica del elemento; M = masa molecular del compuesto)

**Concepto de mol:** Mol es la cantidad de sustancia de un sistema que contiene tantas entidades elementales como átomos hay en 0,012 kg de carbono 12.

**Relación entre el mol y la masa atómica o molecular:** La masa de 1 mol de cualquier sustancia (simple o compuesta), expresada en gramos, coincide con el valor numérico de su masa atómica o molecular.

**Relación entre el número de moles y la masa en gramos de una sustancia:**

$$n_{\text{moles}} = \frac{a}{M} \quad \left\{ \begin{array}{l} a = \text{masa, en gramos, de la sustancia} \\ M = \text{masa molecular de la sustancia} \end{array} \right.$$

**Número de Avogadro,  $N_0$ :** Es el número de entidades elementales presentes en 1 mol de cualquier sustancia:

$$N_0 = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

**Volumen molar normal de un gas,  $V_{mn}$ :** Es el volumen que ocupa 1 mol de cualquier gas, medido en condiciones normales ( $0^{\circ}\text{C}$  y 1 atm):

$$V_{mn} = 22,41383 \text{ l/mol}$$

**Carga eléctrica de 1 mol de electrones:**

$$F = N_o \cdot e \quad \left\{ \begin{array}{l} F = \text{faraday de electricidad} = 96\,500 \text{ C} \\ N_o = \text{número de Avogadro} \\ e = \text{carga del electrón} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \end{array} \right.$$

**Peso equivalente de un elemento o compuesto (llamado también equivalente químico),  $P_{eq}$ :** Es la cantidad del mismo que se combina o reemplaza (equivale químicamente) a 1,008 partes de hidrógeno:

$$\begin{array}{l} P_{eq} = \frac{A}{val} \\ P_{eq} = \frac{M}{val} \end{array} \quad \left\{ \begin{array}{l} A = \text{masa atómica del elemento} \\ M = \text{masa molecular del compuesto} \\ val = \text{valencia} \end{array} \right.$$

**Ley de Dulong y Petit:**

$$A \cdot C_e = \text{cte} \cdot \left( 6,3 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot ^{\circ}\text{C}} \right)$$

(A = masa atómica del elemento sólido;  $C_e$  = calor específico del elemento sólido).

# 1. LA MATERIA Y SUS TRANSFORMACIONES. CONCEPTOS FUNDAMENTALES

- 1.1. Si la masa de un sistema experimenta una variación de 1 mg, ¿qué energía, expresada en julios, se intercambia en este proceso? ¿A cuántas calorías equivalen?

**Solución:** De acuerdo con la ecuación de Einstein:

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2$$

tendremos:

$$\begin{aligned} \Delta E &= 10^{-6} \text{ kg} \cdot (3 \cdot 10^8 \text{ m/s}) = \boxed{9 \cdot 10^{10} \text{ J}} = 9 \cdot 10^{10} \text{ J} \cdot \frac{0,24 \text{ cal}}{1 \text{ J}} = \\ &= \boxed{2,16 \cdot 10^{10} \text{ cal}} \end{aligned}$$

- 1.2. Si calentamos al aire un trozo de estaño, éste se oxida y aumenta de peso. ¿Estará esto en contradicción con la ley de Lavoisier?

**Solución:** La ley de Lavoisier se cumple siempre. En este caso el estaño aumenta de peso al combinarse con el oxígeno del aire. Sin embargo, la suma de las masas del estaño y del oxígeno captado es igual a la del óxido de estaño formado.

- 1.3. En el amoníaco, el nitrógeno y el hidrógeno se encuentran en la siguiente relación:  $\frac{H}{N} = \frac{4,632}{1}$ . Hallar la cantidad de amoníaco que podrá obtenerse a partir de 2,87 gramos de hidrógeno.

**Solución:** De acuerdo con la ley de las proporciones definidas, podemos establecer la siguiente relación:

$$\frac{1 \text{ g de hidrógeno}}{4,632 \text{ g de nitrógeno}} = \frac{2,87 \text{ g de hidrógeno}}{x \text{ g de nitrógeno}}$$

de donde:  $x = 13,29$  g de nitrógeno. Por tanto, la cantidad de amoníaco que se obtiene será:

$$13,29 \text{ g de nitrógeno} + 2,87 \text{ g de hidrógeno} = \boxed{16,16 \text{ g de amoníaco}}$$

- 1.4. La composición centesimal del bromuro de potasio es 67,14 % de bromo y 32,86 % de potasio. Si preparamos una reacción entre 36,60 g de bromo y 25,62 g de potasio, ¿qué cantidad de potasio quedará sin reaccionar?

**Solución:** Con 36,60 g de bromo reaccionan:

$$36,60 \text{ g de bromo} \cdot \frac{32,86 \text{ g de potasio}}{67,14 \text{ g de bromo}} = 17,91 \text{ g de potasio}$$

Por consiguiente, la cantidad de potasio que queda sin reaccionar será:

$$25,62 \text{ g} - 17,91 \text{ g} = \boxed{7,71 \text{ g de potasio}}$$

- 1.5. *A partir de 0,8755 g, 1,3601 g y 1,9736 g de aluminio se forman 1,654 g, 2,5699 g y 3,7290 g de óxido de aluminio, respectivamente. Comprobar que se cumple la ley de las proporciones definidas.*

**Solución:** Las relaciones entre las cantidades de oxígeno y aluminio en cada uno de los casos del problema son:

- a)  $\frac{(1,654 - 0,8755) \text{ g de oxígeno}}{0,8755 \text{ g de aluminio}} = 0,8892;$
- b)  $\frac{(2,5699 - 1,3601) \text{ g de oxígeno}}{1,3601 \text{ g de aluminio}} = 0,8895;$
- c)  $\frac{(3,7290 - 1,9736) \text{ g de oxígeno}}{1,9736 \text{ g de aluminio}} = 0,8894$

El hecho de que estas relaciones sean iguales demuestra que se cumple la ley de las proporciones definidas.

- 1.6. *El estaño forma dos cloruros cuyos contenidos en estaño son 88,12 % y 78,76 %. ¿Qué ley ponderal se cumple? Enúnciala.*

**Solución:** Relación en peso en el primer cloruro:

$$\frac{\text{Sn}}{\text{Cl}} = \frac{88,12}{11,88} = 7,4175$$

y en el segundo:

$$\frac{\text{Sn}}{\text{Cl}} = \frac{78,76}{21,24} = 3,7081 \approx \frac{7,4175}{2}$$

Este resultado pone de manifiesto la ley de las proporciones múltiples: «Las cantidades de un determinado elemento que se combinan con una misma cantidad de otro, para formar en cada caso un compuesto distinto, están en la relación de números enteros sencillos».

- 1.7. *El manganeso forma tres óxidos, en los que los porcentajes de oxígeno son 22,54 %, 30,38 % y 36,78 %. Comprobar que se cumple la ley de las proporciones múltiples.*

**Solución:** Las relaciones entre las cantidades de oxígeno y manganeso en cada uno de los tres óxidos son:

$$\text{Combinación 1: Relación en peso } \frac{\text{O}}{\text{Mn}} = \frac{22,54}{77,46} = \frac{0,2910}{1}$$

$$\text{Combinación 2: Relación en peso } \frac{\text{O}}{\text{Mn}} = \frac{30,38}{69,62} = \frac{0,4364}{1} \approx \frac{0,2910 \cdot 3}{2}$$

$$\text{Combinación 3: Relación en peso } \frac{\text{O}}{\text{Mn}} = \frac{36,78}{63,22} = \frac{0,5818}{1} \approx \frac{0,2910 \cdot 2}{1}$$

Como las cantidades de oxígeno que se combinan con una determinada cantidad de manganeso están en la relación de números enteros sencillos, **se cumple la ley de las proporciones múltiples.**

- 1.8. *Tres óxidos de nitrógeno contienen 36,35 %, 53,32 % y 69,55 % de oxígeno, respectivamente. Comprobar la ley de las proporciones múltiples.*

**Solución:** Calculemos, del mismo modo que en el problema anterior, las relaciones entre las cantidades de oxígeno y nitrógeno en cada uno de los tres óxidos:

$$\text{Combinación 1: Relación } \frac{\text{O}}{\text{N}} = \frac{36,35}{63,65} = \frac{0,5711}{1}$$

$$\text{Combinación 2: Relación } \frac{\text{O}}{\text{N}} = \frac{53,32}{46,68} = \frac{1,1422}{1} = \frac{0,5711 \cdot 2}{1}$$

$$\text{Combinación 3: Relación } \frac{\text{O}}{\text{N}} = \frac{69,55}{30,45} = \frac{2,2841}{1} \approx \frac{0,5711 \cdot 4}{1}$$

**Se cumple la ley de las proporciones múltiples**, ya que las cantidades de oxígeno que se unen con una determinada cantidad de nitrógeno están en la relación de números enteros sencillos.

- 1.9. *Un óxido de cloro contiene 18,41 % de oxígeno; el óxido de cinc contiene 80,34 % de cinc y el cloruro de cinc contiene 52,03 % de cloro. Demostrar que constituyen un ejemplo de la ley de las proporciones recíprocas.*

**Solución:** En el óxido de cloro:

$$\frac{\text{Cl}}{\text{O}} = \frac{81,59}{18,41} = 4,4318$$

y en el de cinc:

$$\frac{\text{Zn}}{\text{O}} = \frac{80,34}{19,66} = 4,0865$$

mientras que en el cloruro de cinc:

$$\frac{\text{Cl}}{\text{Zn}} = \frac{52,03}{47,97} = 1,0846 = \frac{4,4318}{4,0865}$$

**de acuerdo con la ley de las proporciones recíprocas.**

- 1.10. a) Si 7,64 g de fósforo se combinan con 0,75 g de hidrógeno, calcular el peso equivalente del fósforo.  
 b) Si 23,192 g de cadmio reaccionan totalmente con 0,416 g de hidrógeno, deducir el peso equivalente del cadmio.

**Solución:** Peso equivalente de un elemento o compuesto es la cantidad del mismo que se combina o reemplaza a 1,008 partes de hidrógeno. Por tanto:

a)

$$\frac{7,64 \text{ g fósforo}}{0,75 \text{ g hidrógeno}} = \frac{x (\text{P}_{\text{eq}} \text{ fósforo})}{1,008 (\text{P}_{\text{eq}} \text{ hidrógeno})}$$

de donde:

$$\boxed{\text{P}_{\text{eq}} \text{ fósforo} = 10,27}$$

b)

$$\frac{23,192 \text{ g cadmio}}{0,416 \text{ g hidrógeno}} = \frac{x (\text{P}_{\text{eq}} \text{ cadmio})}{1,008 (\text{P}_{\text{eq}} \text{ hidrógeno})}$$

De aquí resulta:

$$\boxed{\text{P}_{\text{eq}} \text{ cadmio} = 56,196}$$

- 1.11. Calcular el peso equivalente del yodo, sabiendo que 5,50 g de yodo se combinan con 4,68 g de plata y que, a su vez, 26,97 g de plata se combinan con 2 g de oxígeno.

**Solución:** En la combinación entre el oxígeno y la plata:

$$\frac{2 \text{ g oxígeno}}{26,97 \text{ g plata}} = \frac{8,00 (\text{P}_{\text{eq}} \text{ oxígeno})}{x (\text{P}_{\text{eq}} \text{ plata})}$$

de donde:

$$\text{P}_{\text{eq}} \text{ plata} = 107,88$$

Cuando se combinan la plata y el yodo:

$$\frac{4,68 \text{ g plata}}{5,50 \text{ g yodo}} = \frac{107,88 (\text{P}_{\text{eq}} \text{ plata})}{x (\text{P}_{\text{eq}} \text{ yodo})}$$

de donde resulta:

$$\boxed{\text{P}_{\text{eq}} \text{ yodo} = 126,78}$$

- 1.12. *Al pasar una corriente de cloro sobre 16,000 g de estaño se forman 35,116 g de tetracloruro de estaño; si el peso equivalente del cloro es 35,46, hallar el peso equivalente del estaño en dicho compuesto, así como su masa atómica.*

**Solución:** Para el tetracloruro de estaño se cumple que:

$$\frac{16 \text{ g estaño}}{(35,116 - 16,000) \text{ g cloro}} = \frac{x (\text{P}_{\text{eq}} \text{ estaño})}{35,46 (\text{P}_{\text{eq}} \text{ cloro})}$$

de donde:

$$\boxed{\text{P}_{\text{eq}} \text{ estaño} = 29,68}$$

La masa atómica del estaño será:

$$A (\text{Sn}) = \text{P}_{\text{eq}} (\text{Sn}) \cdot \text{val} = 29,68 \cdot 4 = \boxed{118,72}$$

- 1.13. *Al analizar un óxido de calcio se encontró que contenía 3,2 g de oxígeno y 8 g de calcio. Al repetir la operación con una muestra de cloruro de calcio se pudo comprobar que contenía 14,2 g de cloro por cada 8 g de calcio. El análisis de una tercera muestra reveló que contenía 2,84 g de cloro y 0,64 g de oxígeno. Demostrar con estos datos qué ley o leyes ponderales de la Química cumplen estos compuestos.*

**Solución:**

En el óxido de calcio:

$$\text{Relación } \frac{\text{O}}{\text{Ca}} = \frac{3,2 \text{ g oxígeno}}{8 \text{ g calcio}} = 0,400$$

y en el cloruro de calcio:

$$\text{Relación } \frac{\text{Cl}}{\text{Ca}} = \frac{14,2 \text{ g cloro}}{8 \text{ g calcio}} = 1,775$$

mientras que en el óxido de cloro citado:

$$\text{Relación } \frac{\text{O}}{\text{Cl}} = \frac{0,64 \text{ g oxígeno}}{2,84 \text{ g cloro}} = 0,2254 = \frac{0,400}{1,775}$$

cumpléndose la ley de las proporciones equivalentes.

- 1.14. *El análisis de un compuesto de azufre e hidrógeno revela que por cada 14,80 g de azufre hay 0,93 g de hidrógeno. Por otro lado, en un compuesto de azufre y calcio, por cada 12 g de azufre hay 15 g de calcio. Hallar, con estos datos, el peso equivalente del calcio.*

**Solución:** Calculemos, en primer lugar, las cantidades de hidrógeno y calcio que se combinan con la misma cantidad de azufre:

$$\frac{12 \text{ g azufre}}{15 \text{ g calcio}} = \frac{14,80 \text{ g azufre}}{x} \quad ; \quad x = 18,50 \text{ g de calcio}$$

Como 18,50 g de calcio y 0,93 g de hidrógeno se combinan con la misma cantidad de azufre (14,80 g), el peso equivalente del calcio será:

$$\frac{18,50 \text{ g calcio}}{0,93 \text{ g hidrógeno}} = \frac{x (\text{P}_{\text{eq}} \text{ calcio})}{1,008 (\text{P}_{\text{eq}} \text{ hidrógeno})}$$

de donde:

$$\boxed{\text{P}_{\text{eq}} \text{ calcio} = 20,05}$$

- 1.15. *Cuando 0,964 g de una muestra pura de un metal reacciona con un exceso de ácido diluido se liberan 240 ml de hidrógeno, medidos en condiciones normales. Hallar el peso equivalente del metal.*

**Solución:** El número de gramos de hidrógeno liberado es:

$$240 \text{ ml H}_2 \cdot \frac{1 \text{ l}}{10^3 \text{ ml}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{22,414 \text{ l H}_2} \cdot \frac{2,016 \text{ g H}_2}{1 \text{ mol H}_2} = 0,0216 \text{ g H}_2$$

Por tanto:

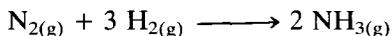
$$\frac{0,0216 \text{ g hidrógeno}}{1,008 (\text{P}_{\text{eq}} \text{ hidrógeno})} = \frac{0,964 \text{ g metal}}{\text{P}_{\text{eq}} (\text{M})}$$

de donde:

$$\boxed{\text{P}_{\text{eq}} (\text{M}) = 45}$$

- 1.16. *Tenemos una mezcla de 20 litros de nitrógeno y 70 litros de hidrógeno. Si estos gases reaccionan para formar amoníaco, ¿cuántos litros de este último gas, medidos en las mismas condiciones, se producirán, suponiendo que el rendimiento de la operación sea del 60 %?*

**Solución:** El nitrógeno y el hidrógeno reaccionan para formar amoníaco de acuerdo con la ecuación:



Por tanto, el nitrógeno reaccionará en su totalidad y producirá:

$$20 \text{ l N}_2 \cdot \frac{2 \text{ vol NH}_3}{1 \text{ vol H}_2} \cdot \frac{60 \text{ l NH}_3 \text{ producidos}}{100 \text{ l NH}_3 \text{ teóricos}} = \boxed{24 \text{ litros de NH}_3}$$

- 1.17. *Calcular la masa molecular del carbonato de calcio, cuya fórmula es CaCO<sub>3</sub> (Ca = 40; C = 12; O = 16).*

**Solución:** Si designamos por M la masa molecular del carbonato de calcio y por A la masa atómica de cada uno de los átomos que intervienen en dicha sustancia, tenemos:

$$\begin{aligned}M_{(\text{CaCO}_3)} &= 1 \cdot A_{(\text{Ca})} + 1 \cdot A_{(\text{C})} + 3 \cdot A_{(\text{O})} = \\ &= 1 \cdot 40 + 1 \cdot 12 + 3 \cdot 16 = \boxed{100}\end{aligned}$$

Al decir que la masa molecular del carbonato de calcio es 100 queremos expresar que la masa de una molécula de carbonato de calcio es 100 veces mayor que la doceava parte de la masa de un átomo de C-12.

- 1.18. *Calcular la composición centesimal de las siguientes sustancias: a) sulfato de sodio; b) hidróxido de sodio; c) cloruro de bario; d) nitrato de potasio.*

**Solución:**

- a) La masa molecular del sulfato de sodio es:

$$\begin{aligned}M_{(\text{Na}_2\text{SO}_4)} &= 2 \cdot A_{(\text{Na})} + 1 \cdot A_{(\text{S})} + 4 \cdot A_{(\text{O})} = \\ &= 2 \cdot 22,990 + 1 \cdot 32,064 + 4 \cdot 16,000 = 142,044\end{aligned}$$

El tanto por ciento de cada elemento será:

$$\% \text{ de Na} = \frac{2 \cdot 22,990}{142,044} \cdot 100 = \boxed{32,37 \% \text{ de Na}}$$

$$\% \text{ de S} = \frac{1 \cdot 32,064}{142,044} \cdot 100 = \boxed{22,57 \% \text{ de S}}$$

$$\% \text{ de O} = \frac{4 \cdot 16,000}{142,044} \cdot 100 = \boxed{45,06 \% \text{ de O}}$$

Como es lógico, la suma de los porcentajes de los elementos componentes ha de resultar igual a 100. En efecto:  $32,37 + 22,57 + 45,06 = 100$ .

- b) En el caso del hidróxido de sodio:

$$\begin{aligned}M_{(\text{NaOH})} &= 1 \cdot A_{(\text{Na})} + 1 \cdot A_{(\text{O})} + 1 \cdot A_{(\text{H})} = \\ &= 1 \cdot 23 + 1 \cdot 16 + 1 \cdot 1 = 40\end{aligned}$$

$$\% \text{ de Na} = \frac{1 \cdot 23}{40} \cdot 100 = \boxed{57,5 \% \text{ de Na}}$$

$$\% \text{ de O} = \frac{1 \cdot 16}{40} \cdot 100 = \boxed{40,0 \% \text{ de O}}$$

$$\% \text{ de H} = \frac{1 \cdot 1}{40} \cdot 100 = \boxed{2,5 \% \text{ de H}}$$

c) Análogamente para el cloruro de bario:

$$M_{(\text{BaCl}_2)} = 1 \cdot A_{(\text{Ba})} + 2 \cdot A_{(\text{Cl})} = 1 \cdot 137,34 + 2 \cdot 35,45 = 208,24$$

$$\% \text{ de Ba} = \frac{1 \cdot 137,34}{208,24} \cdot 100 = \boxed{65,95 \% \text{ de Ba}}$$

$$\% \text{ de Cl} = \frac{2 \cdot 35,45}{208,24} \cdot 100 = \boxed{34,05 \% \text{ de Cl}}$$

d) Ídem, para el nitrato de potasio:

$$\begin{aligned} M_{(\text{KNO}_3)} &= 1 \cdot A_{(\text{K})} + 1 \cdot A_{(\text{N})} + 3 \cdot A_{(\text{O})} = \\ &= 1 \cdot 39,1 + 1 \cdot 14 + 3 \cdot 16 = 101,1 \end{aligned}$$

$$\% \text{ de K} = \frac{1 \cdot 39,1}{101,1} \cdot 100 = \boxed{38,67 \% \text{ de K}}$$

$$\% \text{ de N} = \frac{1 \cdot 14}{101,1} \cdot 100 = \boxed{13,85 \% \text{ de N}}$$

$$\% \text{ de O} = \frac{3 \cdot 16}{101,1} \cdot 100 = \boxed{47,48 \% \text{ de O}}$$

1.19. Calcular el tanto por ciento en peso de azufre en cada uno de los siguientes compuestos: a) sulfato de hierro (III); b) sulfuro de hierro (II); c) sulfato de cobre (II).

**Solución:**

a) La masa molecular del sulfato de hierro (III) es:

$$\begin{aligned} M_{[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]} &= 2 \cdot A_{(\text{Fe})} + 3 \cdot A_{(\text{S})} + 12 \cdot A_{(\text{O})} = 2 \cdot 55,847 + \\ &+ 3 \cdot 32,064 + 12 \cdot 16,000 = 399,886 \end{aligned}$$

El tanto por ciento de azufre presente en esta sustancia es:

$$\% \text{ de S} = \frac{3 \cdot 32,064}{399,886} \cdot 100 = \boxed{24,05 \%}$$

b) En el caso del sulfuro de hierro (II):

$$M_{(\text{FeS})} = 1 \cdot A_{(\text{Fe})} + 1 \cdot A_{(\text{S})} = 1 \cdot 55,847 + 1 \cdot 32,064 = 87,911$$

$$\% \text{ de S} = \frac{1 \cdot 32,064}{87,911} \cdot 100 = \boxed{36,47 \%}$$

c) Análogamente, para el sulfato de cobre (II):

$$M_{(\text{CuSO}_4)} = 1 \cdot A_{(\text{Cu})} + 1 \cdot A_{(\text{S})} + 4 \cdot A_{(\text{O})} = 1 \cdot 63,54 + 1 \cdot 32,064 + \\ + 4 \cdot 16,000 = 159,604$$

$$\% \text{ de S} = \frac{1 \cdot 32,064}{159,604} \cdot 100 = \boxed{20,09 \%}$$

1.20. *¿Qué sustancia es más rica en nitrógeno: el nitrato de sodio o el nitrato de potasio?*

**Solución:** Hallemos el tanto por ciento de nitrógeno en cada uno de los compuestos:

a)

$$M_{(\text{NaNO}_3)} = 1 \cdot A_{(\text{Na})} + 1 \cdot A_{(\text{N})} + 3 \cdot A_{(\text{O})} = \\ = 1 \cdot 23 + 1 \cdot 14 + 3 \cdot 16 = 85$$

$$\% \text{ de N} = \frac{1 \cdot 14}{85} \cdot 100 = 16,47 \% \text{ de N}$$

b)

$$M_{(\text{KNO}_3)} = 1 \cdot A_{(\text{K})} + 1 \cdot A_{(\text{N})} + 3 \cdot A_{(\text{O})} = \\ = 1 \cdot 39,1 + 1 \cdot 14 + 3 \cdot 16 = 101,1$$

$$\% \text{ de N} = \frac{1 \cdot 14}{101,1} \cdot 100 = 13,85 \% \text{ de N}$$

Por tanto, **es más rico en nitrógeno el nitrato de sodio.**

1.21. *Tenemos dos minerales, cuyas fórmulas más sencillas son  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{S}$ . ¿Cuál de los dos es más rico en cobre?*

**Solución:**

$$\text{a) } M_{(\text{Cu}_5\text{FeS}_4)} = 5 \cdot A_{(\text{Cu})} + 1 \cdot A_{(\text{Fe})} + 4 \cdot A_{(\text{S})} = 5 \cdot 63,54 + 1 \cdot 55,847 + \\ + 4 \cdot 32,064 = 501,803$$

$$\% \text{ de Cu} = \frac{5 \cdot 63,54}{501,803} \cdot 100 = 63,31 \% \text{ de Cu}$$

$$\text{b) } M_{(\text{Cu}_2\text{S})} = 2 \cdot A_{(\text{Cu})} + 1 \cdot A_{(\text{S})} = 2 \cdot 63,54 + 1 \cdot 32,064 = 159,144$$

$$\% \text{ de Cu} = \frac{2 \cdot 63,54}{159,144} \cdot 100 = 79,85 \% \text{ de Cu}$$

**El más rico en cobre es el segundo.**

1.22. ¿Cuál de estos dos minerales, supuestos puros, es más rico en hierro: el oligisto (sesquióxido de hierro) o la limonita [hidróxido de hierro (III)]?

**Solución:**

$$\text{a) } M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 2 \cdot A_{\text{Fe}} + 3 \cdot A_{\text{O}} = 2 \cdot 55,847 + 3 \cdot 16,000 = 159,694$$

$$\% \text{ de Fe} = \frac{2 \cdot 55,847}{159,694} \cdot 100 = 69,94 \% \text{ de Fe}$$

$$\text{b) } M_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 1 \cdot A_{\text{Fe}} + 3 \cdot A_{\text{O}} + 3 \cdot A_{\text{H}} = 1 \cdot 55,847 + 3 \cdot 16,000 + 3 \cdot 1,008 = 106,871$$

$$\% \text{ de Fe} = \frac{1 \cdot 55,847}{106,871} \cdot 100 = 52,26 \% \text{ de Fe}$$

**Es más rico en hierro el oligisto.**

1.23. ¿Qué cantidad de hierro habrá en 150 g de óxido de hierro (III) puro? (Fe = 55,85; O = 16,00).

**Solución:** Como la masa molecular del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es:

$$M = 2 \cdot A_{\text{Fe}} + 3 \cdot A_{\text{O}} = 2 \cdot 55,85 + 3 \cdot 16,00 = 159,70$$

el porcentaje de hierro en el óxido será:

$$\% \text{ de Fe} = \frac{2 \cdot 55,85}{159,70} \cdot 100 = 69,94 \%$$

Por tanto, en 150 g de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> habrá:

$$150 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{69,94 \text{ g Fe}}{100 \text{ g Fe}_2\text{O}_3} = \boxed{104,92 \text{ g Fe}}$$

1.24. En un mineral de blenda, ZnS, de un 42,8 % de pureza, ¿qué tanto por ciento de cinc se encuentra presente?

**Solución:** Como la masa molecular del sulfuro de cinc es:

$$M_{\text{ZnS}} = 1 \cdot A_{\text{Zn}} + 1 \cdot A_{\text{S}} = 1 \cdot 65,37 + 1 \cdot 32,064 = 97,434,$$

el tanto por ciento de cinc en el sulfuro de cinc puro será:

$$\% \text{ de Zn} = \frac{1 \cdot 65,37}{97,434} \cdot 100 = 67,09 \%$$

Con esto ya podemos calcular el porcentaje de cinc presente en la blenda:

$$\% \text{ de Zn} = \frac{42,8}{100} \cdot 67,09 \% = \boxed{28,72 \%}$$

La forma más correcta de resolver este problema sería la siguiente:

$$\% \text{ de Zn} = \frac{42,8 \text{ g ZnS}}{100 \text{ g blenda}} \cdot \frac{65,37 \text{ g Zn}}{97,434 \text{ g ZnS}} \cdot 100 = \boxed{28,72 \%}$$

- 1.25. *150 gramos de una muestra de oligisto ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) tiene un 25 % de impurezas. ¿Qué cantidad de hierro existe en ella?*

**Solución:** La masa molecular del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es:

$$M_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = 2 \cdot A_{(\text{Fe})} + 3 \cdot A_{(\text{O})} = 2 \cdot 55,85 + 3 \cdot 16,00 = 159,70$$

Por tanto:

$$150 \text{ g oligisto} \cdot \frac{75 \text{ g Fe}_2\text{O}_3}{100 \text{ g oligisto}} \cdot \frac{111,70 \text{ g Fe}}{159,70 \text{ g Fe}_2\text{O}_3} = \boxed{78,69 \text{ g Fe}}$$

- 1.26. *El abonado de una cierta tierra de labor exige anualmente 320 kg de nitrato de Chile (nitrato de sodio). Se ha decidido emplear, en lugar de dicho abono, nitrato de Noruega (nitrato de calcio). ¿Cuántos kilogramos de este último deberán utilizarse para que no se modifique la aportación de nitrógeno fertilizante al terreno?*

**Solución:** Hallemos, en primer lugar, el tanto por ciento de nitrógeno presente en el nitrato de Chile y en el nitrato de Noruega:

$$M_{(\text{NaNO}_3)} = 1 \cdot A_{(\text{Na})} + 1 \cdot A_{(\text{N})} + 3 \cdot A_{(\text{O})} = 1 \cdot 22,9898 + 1 \cdot 14,0067 + 3 \cdot 16,0000 = 84,9965$$

$$\% \text{ de N} = \frac{1 \cdot 14,0067}{84,9965} \cdot 100 = 16,479 \% \text{ de N}$$

$$M_{[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]} = 1 \cdot A_{(\text{Ca})} + 2 \cdot A_{(\text{N})} + 6 \cdot A_{(\text{O})} = 1 \cdot 40,08 + 2 \cdot 14,0067 + 6 \cdot 16,0000 = 164,0934$$

$$\% \text{ de N} = \frac{2 \cdot 14,0067}{164,0934} \cdot 100 = 17,072 \% \text{ de N}$$

Por tanto:

$$320 \text{ kg NaNO}_3 \cdot \frac{16,479 \text{ kg N}}{100 \text{ kg NaNO}_3} \cdot \frac{100 \text{ kg Ca}(\text{NO}_3)_2}{17,072 \text{ kg N}} = \boxed{308,9 \text{ kg de Ca}(\text{NO}_3)_2}$$

- 1.27. *Para la obtención de azufre se ha utilizado una roca que contiene 35 % de azufre. Con 40 toneladas de esta materia prima se obtuvieron 10,5 toneladas de azufre con un 7 % de impurezas. ¿Cuál es el rendimiento de la operación y el peso de azufre no aprovechado?*

**Solución:** El rendimiento será:

$$R = \frac{10,5 \text{ t azufre}}{40 \text{ t roca}} \cdot \frac{100 \text{ t roca}}{35 \text{ t azufre total}} \cdot \frac{93 \text{ t azufre obtenido}}{100 \text{ t azufre}} =$$
$$= 0,6975 = \boxed{69,75 \%}$$

La cantidad de azufre existente en las 40 toneladas de roca es:

$$40 \text{ t roca} \cdot \frac{35 \text{ t S}}{100 \text{ t roca}} = 14 \text{ t de S}$$

Como sólo se obtuvieron:

$$10,5 \text{ t azufre} \cdot \frac{93 \text{ t S}}{100 \text{ t azufre}} = 9,765 \text{ t de S}$$

el peso de azufre no aprovechado es:

$$14 \text{ t} - 9,765 \text{ t} = \boxed{4,235 \text{ toneladas de azufre}}$$

- 1.28. *Un compuesto de masa molecular 126 contiene 25,4 % de azufre, 38,1 % de oxígeno y 36,5 % de sodio. ¿Cuál es su fórmula? (S = 32; O = 16; Na = 23).*

**Solución:**

$$\text{Número de átomos de S} = \frac{25,4 \cdot 126}{32 \cdot 100} = 1$$

$$\text{Número de átomos de O} = \frac{38,1 \cdot 126}{16 \cdot 100} = 3$$

$$\text{Número de átomos de Na} = \frac{36,5 \cdot 126}{23 \cdot 100} = 1,999 \approx 2$$

Luego, la fórmula es  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (sulfito de sodio).

- 1.29. *Hallar la fórmula de una sustancia cuya composición centesimal es: 38,67 % de K; 13,85 % de N y 47,48 % de O (K = 39,1; N = 14; O = 16).*

**Solución:**

$$\text{Número relativo de átomos de K} = \frac{38,67}{39,1} = 0,989$$

$$\text{Número relativo de átomos de N} = \frac{13,85}{14} = 0,989$$

$$\text{Número relativo de átomos de O} = \frac{47,48}{16} = 2,967$$

Reduciendo a la unidad:

$$\text{Número de átomos de K} = \frac{0,989}{0,989} = 1$$

$$\text{Número de átomos de N} = \frac{0,989}{0,989} = 1$$

$$\text{Número de átomos de O} = \frac{2,967}{0,989} = 3$$

Luego, la fórmula de la sustancia pedida es  $\text{KNO}_3$  (nitrato de potasio).

- 1.30. *Un compuesto contiene 80 % de carbono y 20 % de hidrógeno. ¿Cuál es su fórmula? (C = 12; H = 1).*

**Solución:**

$$\text{Número relativo de átomos de C} = \frac{80}{12} = 6,67$$

$$\text{Número relativo de átomos de H} = \frac{20}{1} = 20$$

Reduciendo a la unidad:

$$\text{Número de átomos de C} = \frac{6,67}{6,67} = 1$$

$$\text{Número de átomos de H} = \frac{20}{6,67} = 3$$

Luego, la fórmula empírica pedida sería  $\text{CH}_3$ . Como no es posible que la fórmula molecular sea ésta, habrá que pensar en un múltiplo de ella (por ejemplo,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ...).

**Nota:** Obsérvese que, con sólo los datos de porcentaje de composición, pueden obtenerse fórmulas que no correspondan a la realidad buscada.

- 1.31. *Al reducir 16,93 gramos de un óxido de cobre se obtienen 13,524 gramos de metal. ¿Cuál es la fórmula empírica del óxido?*

**Solución:** Los 16,93 gramos de óxido de cobre contienen 13,524 gramos de cobre y 3,406 gramos de oxígeno (16,93 – 13,524).

Por tanto:

$$\text{Número relativo de átomos de Cu} = \frac{13,524}{63,54} = 0,2128$$

$$\text{Número relativo de átomos de O} = \frac{3,406}{16} = 0,2129$$

Reduciendo a la unidad:

$$\text{Número de átomos de Cu} = \frac{0,2128}{0,2128} = 1$$

$$\text{Número de átomos de O} = \frac{0,2129}{0,2128} \approx 1$$

Luego, **la fórmula empírica del óxido es CuO.**

- 1.32. *En 1,07 gramos de un compuesto de cobre hay 0,36 gramos de este metal y 0,16 gramos de nitrógeno. El resto es oxígeno. Hallar la fórmula del compuesto.*

**Solución:** La cantidad de oxígeno presente es:

$$1,07 \text{ g} - (0,36 \text{ g} + 0,16 \text{ g}) = 0,55 \text{ g}$$

Por tanto:

$$\text{Número relativo de átomos de Cu} = \frac{0,36}{63,54} = 5,666 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Número relativo de átomos de N} = \frac{0,16}{14,0067} = 11,423 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Número relativo de átomos de O} = \frac{0,55}{16} = 34,38 \cdot 10^{-3}$$

Reduciendo a la unidad:

$$\text{Número de átomos de Cu} = \frac{5,666 \cdot 10^{-3}}{5,666 \cdot 10^{-3}} = 1$$

$$\text{Número de átomos de N} = \frac{11,423 \cdot 10^{-3}}{5,666 \cdot 10^{-3}} = 2,016 \approx 2$$

$$\text{Número de átomos de O} = \frac{34,38 \cdot 10^{-3}}{5,666 \cdot 10^{-3}} = 6,068 \approx 6$$

Por tanto, **la fórmula del compuesto es  $\text{CuN}_2\text{O}_6 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .**

- 1.33. *2,32 gramos de un óxido de plata contienen, según un análisis, 2,16 gramos de plata. Determinar la fórmula empírica de este óxido.*

**Solución:** La cantidad de oxígeno presente en el compuesto es:

$$2,32 \text{ g} - 2,16 \text{ g} = 0,16 \text{ g}$$

Por tanto:

$$\text{Número relativo de átomos de Ag} = \frac{2,16}{108} = 0,02$$

$$\text{Número relativo de átomos de O} = \frac{0,16}{16} = 0,01$$

Reduciendo a la unidad:

$$\text{Número de átomos de Ag} = \frac{0,02}{0,01} = 2$$

$$\text{Número de átomos de O} = \frac{0,01}{0,01} = 1$$

**La fórmula empírica del óxido es  $\text{Ag}_2\text{O}$ .**

**1.34. ¿Cuál es la fórmula empírica de una sustancia cuya composición centesimal es: 0,8 % de H; 36,5 % de Na; 24,6 % de P y 38,1 % de O.**

**Solución:**

$$\text{Número relativo de átomos de H} = \frac{0,8}{1,008} = 0,794$$

$$\text{Número relativo de átomos de Na} = \frac{36,5}{23} = 1,587$$

$$\text{Número relativo de átomos de P} = \frac{24,6}{30,974} = 0,794$$

$$\text{Número relativo de átomos de O} = \frac{38,1}{16} = 2,381$$

Reduciendo a la unidad:

$$\text{Número de átomos de H} = \frac{0,794}{0,794} = 1$$

$$\text{Número de átomos de Na} = \frac{1,587}{0,794} = 1,999 \approx 2$$

$$\text{Número de átomos de P} = \frac{0,794}{0,794} = 1$$

$$\text{Número de átomos de O} = \frac{2,381}{0,794} = 2,999 \approx 3$$

**Luego, la fórmula empírica de la sustancia es  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ .**

- 1.35. (\*) *El análisis de un hidrato de carbono nos da la siguiente composición centesimal: 40 % de C, 6,71 % de H y 53,29 % de O. Hallar la fórmula molecular del compuesto, sabiendo que su masa molecular es 180.*

**Solución:**

$$\text{Número de átomos de C} = \frac{40 \cdot 180}{12 \cdot 100} = 6$$

$$\text{Número de átomos de H} = \frac{6,71 \cdot 180}{1 \cdot 100} = 12,08 \approx 12$$

$$\text{Número de átomos de O} = \frac{53,29 \cdot 180}{16 \cdot 100} = 5,995 \approx 6$$

**La fórmula molecular del hidrato de carbono es  $C_6H_{12}O_6$ .**

- 1.36. *La masa molecular de una sustancia es 180,07, y su composición centesimal: C = 26,68 %, H = 2,24 %, O = 71,08 %. Hallar sus fórmulas empírica y molecular.*

**Solución:**

$$\text{Número relativo de átomos de C} = \frac{26,68}{12} = 2,22$$

$$\text{Número relativo de átomos de H} = \frac{2,24}{1,008} = 2,22$$

$$\text{Número relativo de átomos de O} = \frac{71,08}{16} = 4,44$$

Reduciendo a la unidad:

$$\text{Número de átomos de C} = \frac{2,22}{2,22} = 1$$

$$\text{Número de átomos de H} = \frac{2,22}{2,22} = 1$$

$$\text{Número de átomos de O} = \frac{4,44}{2,22} = 2$$

**Luego, la fórmula empírica de la sustancia es  $CHO_2$ .**

Como la masa molecular del compuesto es el cuádruple de la que corresponde a su fórmula empírica, **la fórmula molecular de la sustancia será  $C_4H_4O_8$ .**

- 1.37. *La masa molecular de un compuesto orgánico es 46 y su composición centesimal es la siguiente: 52,17 % de C, 34,78 % de O y 13,05 % de H. ¿Cuál es su fórmula molecular?*

**Solución:**

$$\text{Número de átomos de C} = \frac{52,17 \cdot 46}{12 \cdot 100} \approx 2$$

$$\text{Número de átomos de O} = \frac{34,78 \cdot 46}{16 \cdot 100} \approx 1$$

$$\text{Número de átomos de H} = \frac{13,05 \cdot 46}{1 \cdot 100} \approx 6$$

Por tanto, la fórmula molecular del compuesto es  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ .

- 1.38. *Un hidrocarburo contiene 85,71 % de carbono y su densidad en condiciones normales es 1,249 g/l. Hallar su fórmula molecular.*

**Solución:** Hallaremos, en primer lugar, la masa molecular del hidrocarburo:

$$M = 1,249 \frac{\text{g}}{\text{l}} \cdot \frac{22,414 \text{ l}}{\text{mol}} = 28 \text{ g/mol} = 28$$

Por consiguiente:

$$\text{Número de átomos de C} = \frac{85,71 \cdot 28}{12 \cdot 100} \approx 2$$

$$\text{Número de átomos de H} = \frac{14,29 \cdot 28}{1 \cdot 100} \approx 4$$

La fórmula molecular del hidrocarburo es  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

- 1.39. (\*) *Calcular la fórmula del sulfato de hierro (II), si contiene un 45,32 % de agua de cristalización.*

**Solución:** Si designamos por  $x$  el número de moléculas de agua de cristalización, la fórmula del compuesto será:  $\text{FeSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , y su masa molecular:  $M = 55,85 + 32 + 64 + 18x = 151,85 + 18x$ .

De aquí se deduce que:

$$\% \text{ de H}_2\text{O} = \frac{18x \cdot 100}{151,85 + 18x} = 45,32$$

de donde:  $x = 7$ .

La fórmula del sulfato de hierro (II) es  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ .

- 1.40. *Se pretende saber si un cierto azúcar tiene la fórmula  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  o  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ . Se procede, para ello, a su combustión total, obteniéndose como resultado 2,831 litros de  $\text{CO}_2$ , en condiciones normales, al quemar 3,6 gramos del compuesto. ¿Cuál es la fórmula de la sustancia problema?*

**Solución:** Hallaremos, en primer lugar, el tanto por ciento de carbono presente en el azúcar.

$$\% \text{ de C} = \frac{2,831 \text{ l CO}_2}{3,6 \text{ g azúcar}} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{22,414 \text{ l CO}_2} \cdot \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot 100 = 42,1 \% \text{ C}$$

El porcentaje restante (57,9 %) corresponde al hidrógeno y al oxígeno, que se encuentran presentes en la misma proporción que en el agua. Por consiguiente:

$$\% \text{ de H} = \frac{1}{9} \cdot 57,9 \% = 6,43 \% \text{ de H}$$

$$\% \text{ de O} = \frac{8}{9} \cdot 57,9 \% = 51,46 \% \text{ de O}$$

Con estos datos ya podemos hallar la fórmula de la sustancia:

$$\text{Número relativo de átomos de C} = \frac{42,1}{12} = 3,508$$

$$\text{Número relativo de átomos de H} = \frac{6,43}{1} = 6,430$$

$$\text{Número relativo de átomos de O} = \frac{51,46}{16} = 3,216$$

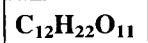
Dividiendo todos estos números por el más pequeño, se obtiene:

$$\text{Número de átomos de C} = \frac{3,508}{3,216} = 1,091$$

$$\text{Número de átomos de H} = \frac{6,430}{3,216} = 2$$

$$\text{Número de átomos de O} = \frac{3,216}{3,216} = 1$$

Multiplicando estos números por 11, resulta:



- 1.41. (\*) 625 mg de un gas desconocido ocupan un volumen de 175 cm<sup>3</sup> en condiciones normales. ¿Cuál es la masa molecular del gas?

**Solución:**

$$M = \frac{0,625 \text{ g}}{0,175 \text{ l}} \cdot \frac{22,4 \text{ l}}{1 \text{ mol}} = 80 \text{ g/mol} = \boxed{80}$$

- 1.42. Sabiendo que 1 litro de neón, en condiciones normales, tiene una masa de 0,901 gramos y que la masa atómica del neón es 20,182, deducir si la molécula de neón es monoatómica o diatómica.

**Solución:** La masa molecular del neón es:

$$M = \frac{0,901 \text{ g}}{1 \text{ l}} \cdot \frac{22,4 \text{ l}}{1 \text{ mol}} = 20,182 \text{ g/mol} = 20,182$$

Como la masa molecular coincide con la masa atómica, **la molécula de neón es monoatómica.**

- 1.43. Una determinada sustancia tiene la siguiente composición centesimal: 57,10 % de C, 4,79 % de H y 38,10 % de S. Si 10 gramos de dicha sustancia contienen  $3,6 \cdot 10^{22}$  moléculas, determinar la fórmula molecular del compuesto.

**Solución:** La masa molecular de la sustancia es:

$$M = \frac{10 \text{ g}}{3,6 \cdot 10^{22} \text{ moléculas}} \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}}{1 \text{ mol}} = 167,3 \text{ g/mol} = 167,3$$

Por tanto:

$$\text{Número de átomos de C} = \frac{57,10 \cdot 167,3}{12 \cdot 100} = 7,96 \approx 8$$

$$\text{Número de átomos de H} = \frac{4,79 \cdot 167,3}{1 \cdot 100} = 8,01 \approx 8$$

$$\text{Número de átomos de S} = \frac{38,10 \cdot 167,3}{32 \cdot 100} = 1,99 \approx 2$$

**La fórmula molecular del compuesto es  $\text{C}_8\text{H}_8\text{S}_2$ .**

- 1.44. En la formación de dos compuestos interviene un cierto elemento en las proporciones de 82,353 % y 30,435 %, respectivamente. En condiciones normales un gramo de cada uno de estos compuestos, que son gaseosos, ocupa 1 317,6  $\text{cm}^3$  y 486,9  $\text{cm}^3$ . Hallar la masa atómica del elemento común a los dos gases.

**Solución:** Las masas moleculares de los dos compuestos son:

$$M_1 = \frac{1 \text{ g}}{1,3176 \text{ l}} \cdot \frac{22,414 \text{ l}}{1 \text{ mol}} = 17,011 \text{ g/mol} = 17,011$$

$$M_2 = \frac{1 \text{ g}}{0,4869 \text{ l}} \cdot \frac{22,414 \text{ l}}{1 \text{ mol}} = 46,034 \text{ g/mol} = 46,034$$

En un mol de cada uno de ellos la cantidad de elemento común presente será:

$$17,011 \text{ g} \cdot \frac{82,353}{100} = 14 \quad ; \quad 46,034 \text{ g} \cdot \frac{30,435}{100} = 14$$

Por consiguiente, la masa atómica de este elemento será 14, o bien un submúltiplo de este valor.

- 1.45. *Razona si es cierta o falsa la siguiente afirmación: «Un mol de agua contiene el número de Avogadro de moléculas, y en condiciones normales ocupa un volumen de 22,4 litros.»*

**Solución:** La primera parte de la frase («Un mol de agua contiene el número de Avogadro de moléculas») es correcta, de acuerdo con la definición de mol. Sin embargo, la segunda parte no lo es, ya que en condiciones normales (1 atm y 0 °C) el agua es líquida o sólida, y un mol de ella no ocupa un volumen de 22,4 litros, sino mucho menor.

- 1.46. *¿A cuántos moles equivalen 132 gramos de dióxido de carbono? (C = 12, O = 16).*

**Solución:** Como la masa molecular del dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) es:

$$M_{(\text{CO}_2)} = 1 \cdot A_{(\text{C})} + 2 \cdot A_{(\text{O})} = 1 \cdot 12 + 2 \cdot 16 = 44$$

resulta

$$n = \frac{a}{M} = \frac{132 \text{ g}}{44 \text{ g/mol}} = \boxed{3 \text{ moles de CO}_2}$$

- 1.47. *Hallar el número de moles de carbonato de calcio presentes en 435 g de una caliza cuya riqueza en CaCO<sub>3</sub> es del 28,7 %. (Ca = 40, C = 12, O = 16.)*

**Solución:** Como la masa molecular del CaCO<sub>3</sub> es 100, tendremos:

$$n = 435 \text{ g caliza} \cdot \frac{28,7 \text{ g CaCO}_3}{100 \text{ g caliza}} \cdot \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{100 \text{ g CaCO}_3} = \boxed{1,25 \text{ moles CaCO}_3}$$

- 1.48. *¿A cuántos gramos equivalen 4 moles de ácido sulfúrico, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>? (H = 1, S = 32, O = 16.)*

**Solución:** Como la masa molecular del ácido sulfúrico es:

$$M_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 2 \cdot A_{(\text{H})} + 1 \cdot A_{(\text{S})} + 4 \cdot A_{(\text{O})} = 2 \cdot 1 + 1 \cdot 32 + 4 \cdot 16 = 98$$

resulta:

$$a = 4 \text{ moles H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = \boxed{392 \text{ g H}_2\text{SO}_4}$$

- 1.49. *¿Cuántas moléculas de butano, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, hay en 348 g de dicho compuesto? (C = 12, H = 1.)*

**Solución:** Como la masa molecular del butano es:

$$M_{(\text{C}_4\text{H}_{10})} = 4 \cdot A_{(\text{C})} + 10 \cdot A_{(\text{H})} = 4 \cdot 12 + 10 \cdot 1 = 58$$

el número de moléculas que hay en 348 de butano será:

$$348 \text{ g C}_4\text{H}_{10} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{58 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas C}_4\text{H}_{10}}{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}} =$$
$$= \boxed{3,61 \cdot 10^{24} \text{ moléculas de C}_4\text{H}_{10}}$$

- 1.50. *Una cucharilla de 100 cm<sup>3</sup> de capacidad, llena de agua, ¿cuántas moléculas de agua contiene? (H = 1, O = 16.)*

**Solución:** Como la densidad del agua es 1 g/cm<sup>3</sup> y su masa molecular 18, tenemos:

$$100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{6,02 \cdot 10^{23} \text{ moléculas H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} =$$
$$= \boxed{3,34 \cdot 10^{24} \text{ moléculas H}_2\text{O}}$$

- 1.51. *¿Cuál es la masa en gramos de una molécula de amoníaco, NH<sub>3</sub>? (N = 14, H = 1.)*

**Solución:** La masa molecular del amoníaco es:

$$M_{(\text{NH}_3)} = 1 \cdot A_{(\text{N})} + 3 \cdot A_{(\text{H})} = 1 \cdot 14 + 3 \cdot 1 = 17$$

Por lo tanto:

$$1 \text{ molécula NH}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_3}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ moléculas NH}_3} \cdot \frac{17 \text{ g NH}_3}{1 \text{ mol NH}_3} = \boxed{2,82 \cdot 10^{-23} \text{ g}}$$

- 1.52. (\*) *A veces se oye que el mol de nitrógeno es su masa molecular expresada en gramos. Es un error grave. Se pide en este ejercicio la masa de una molécula de nitrógeno, es decir, la masa molecular expresada en gramos. ¿Cuántas veces es mayor el mol que esta masa?*

**Solución:** La masa, en gramos, de una molécula de nitrógeno es:

$$1 \text{ molécula N}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol N}_2}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ moléculas N}_2} \cdot \frac{28 \text{ g N}_2}{1 \text{ mol N}_2} = \boxed{4,65 \cdot 10^{-23} \text{ g}}$$

La masa de 1 mol de nitrógeno es 28 g. Por tanto:

$$\frac{1 \text{ mol N}_2}{1 \text{ molécula N}_2} = \frac{28 \text{ g}}{4,65 \cdot 10^{-23} \text{ g}} = 6,02 \cdot 10^{23} = \boxed{N_0}$$

lo cual es lógico, ya que 1 mol de cualquier sustancia contiene el número de Avogadro de entidades elementales, en este caso moléculas, por lo que la masa de 1 mol será **N<sub>0</sub> veces mayor** que la de 1 molécula.

1.53. *Calcular:*

- a) *cuántos átomos de fósforo hay en 0,25 moles de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;*  
b) *la masa, en gramos, de 2 · 10<sup>24</sup> átomos de cinc.*

**Solución:**

a)

$$0,25 \text{ moles P}_2\text{O}_5 \cdot \frac{6,02 \cdot 10^{23} \text{ moléculas P}_2\text{O}_5}{1 \text{ mol P}_2\text{O}_5} \cdot \frac{2 \text{ átomos P}}{1 \text{ molécula P}_2\text{O}_5} =$$
$$= \boxed{3,01 \cdot 10^{23} \text{ átomos de P}}$$

b)

$$m = 2 \cdot 10^{24} \text{ át Zn} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ át Zn}} \cdot \frac{65,37 \text{ g Zn}}{1 \text{ mol Zn}} = \boxed{217,2 \text{ g de Zn}}$$

1.54. *Un compuesto gaseoso está formado por un 22,1 % de boro y el resto de flúor. ¿Cuál es su fórmula empírica? Una muestra de 0,0866 g de este gas ocupa, en condiciones normales, un volumen de 19,88 ml. ¿Cuál es su fórmula molecular?*

**Solución:**

$$\text{Número relativo de átomos de B} = \frac{22,1}{10,8} = 2,046$$

$$\text{Número relativo de átomos de F} = \frac{100 - 22,1}{19} = 4,100$$

Reduciendo a la unidad:

$$\text{Número de átomos de B} = \frac{2,046}{2,046} = 1$$

$$\text{Número de átomos de F} = \frac{4,100}{2,046} = 2,004 \approx 2$$

**La fórmula empírica del compuesto es BF<sub>2</sub>.**

La masa molecular del gas es:

$$M = \frac{0,0866 \text{ g}}{0,01988 \text{ l}} \cdot \frac{22,414 \text{ l}}{1 \text{ mol}} = 97,6 \text{ g/mol} = 97,6$$

Este valor es, aproximadamente, el doble del que corresponde a la fórmula empírica. Luego **la fórmula molecular será B<sub>2</sub>F<sub>4</sub>.**

O también:

$$\text{Número de átomos de B} = \frac{22,1 \cdot 97,6}{10,8 \cdot 100} = 1,997 \approx 2$$

$$\text{Número de átomos de F} = \frac{77,9 \cdot 97,6}{19 \cdot 100} = 4,002 \approx 4$$

Con lo que **la fórmula molecular es B<sub>2</sub>F<sub>4</sub>**.

1.55. *¿Cuántos gramos de oxígeno hay en 0,30 moles de Be(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>?*

**Solución:**

$$0,30 \text{ moles Be(NO}_3)_2 \cdot \frac{6 \cdot 16 \text{ g oxígeno}}{1 \text{ mol Be(NO}_3)_2} = \boxed{28,8 \text{ g de oxígeno}}$$

1.56. *Hallar el valor del número de Avogadro, sabiendo que al desintegrarse una cierta cantidad de radio se detectaron  $1,46 \cdot 10^{17}$  partículas  $\alpha$ , al mismo tiempo que se recogieron  $5,43 \cdot 10^{-3}$  ml de helio, medidos en condiciones normales.*

**Solución:**

$$N_o = 22,414 \frac{\text{l}}{\text{mol}} \cdot \frac{1,46 \cdot 10^{17} \text{ átomos}}{5,43 \cdot 10^{-6} \text{ l}} = \boxed{6,027 \cdot 10^{23} \frac{\text{átomos}}{\text{mol}}}$$

1.57. *La distancia entre los iones Na<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> en la red del cloruro de sodio, determinada por métodos de difracción de rayos X, es 2,820 Å. Si la densidad del cloruro de sodio es 2,165 g/cm<sup>3</sup> y su masa molecular 58,443, calcular el valor del número de Avogadro.*

**Solución:** Tengamos en cuenta que el cloruro de sodio cristaliza según una red cúbica centrada en las caras. El volumen molar del cloruro de sodio es:

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{58,443 \text{ g/mol}}{2,165 \text{ g/cm}^3} = 26,994 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Siendo la arista del cubo:

$$a = \sqrt[3]{V_m} = \sqrt[3]{26,994 \text{ cm}^3} = 3,000 \text{ cm}$$

El número de iones existentes en cada arista del cubo se obtendrá dividiendo la longitud de dicha arista entre la distancia interiónica:

$$\frac{3,000 \text{ cm/arista}}{2,820 \cdot 10^{-8} \text{ cm/ion}} = 1,064 \cdot 10^8 \frac{\text{iones}}{\text{arista}}$$

Por lo tanto, el número de iones que hay en un mol será el que corresponde a todo el volumen molar:

$$(1,064 \cdot 10^8)^3 = 1,204 \cdot 10^{24} \frac{\text{iones}}{\text{mol}}$$

Como en el caso del cloruro de sodio cada «molécula» está integrada por dos iones de signo contrario, el número total de moléculas contenido en un mol (número de Avogadro) es:

$$N_o = \frac{1,204 \cdot 10^{24} \text{ iones/mol}}{2 \text{ iones/molécula}} = \boxed{6 \cdot 10^{23} \text{ moléculas/mol}}$$

- 1.58. (\*) *El «Apolo XI» era portador de un colector de viento solar (este viento solar consta principalmente de átomos de hidrógeno) formado por una lámina de aluminio de 3 000 cm<sup>2</sup> de superficie. El viento solar golpea a la lámina y se adhiere a ella con una intensidad de 1 · 10<sup>7</sup> átomos · cm<sup>-2</sup> · s<sup>-1</sup>. Todo el hidrógeno recogido por la lámina durante un año ocuparía un volumen, en condiciones normales, de 0,0176 ml. Calcular con estos datos el número de Avogadro. Indicación: recordar que las moléculas de gas hidrógeno son diatómicas.*

**Solución:**

$$N_o = \frac{1 \cdot 10^7 \frac{\text{át}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \cdot 3\,000 \text{ cm}^2 \cdot 1 \text{ año} \cdot \frac{365 \text{ días}}{1 \text{ año}} \cdot \frac{86\,400 \text{ s}}{1 \text{ día}} \cdot \frac{1 \text{ molécula}}{2 \text{ átomos}}}{0,0176 \text{ ml} \cdot \frac{1 \text{ l}}{10^3 \text{ ml}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{22,414 \text{ l}}} = \boxed{6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}$$

- 1.59. *Un compuesto iónico arrojó la siguiente composición centesimal: 16,45 % de N, 37,60 % de O y 45,95 % de K. Calcular:*

- su fórmula química más sencilla;*
- la masa de un mol;*
- su contenido en óxido de potasio.*

**Solución:**

a)

$$\text{Número relativo de átomos de N} = \frac{16,45}{14} = 1,175$$

$$\text{Número relativo de átomos de O} = \frac{37,60}{16} = 2,350$$

$$\text{Número relativo de átomos de K} = \frac{45,95}{39,1} = 1,175$$

Reduciendo a la unidad:

$$\text{Número de átomos de N} = \frac{1,175}{1,175} = 1$$

$$\text{Número de átomos de O} = \frac{2,350}{1,175} = 2$$

$$\text{Número de átomos de K} = \frac{1,175}{1,175} = 1$$

La fórmula química más sencilla del compuesto es  $\text{KNO}_2$ .

b) La masa molecular de la sustancia es:

$$\begin{aligned} M_{(\text{KNO}_2)} &= 1 \cdot A_{(\text{K})} + 1 \cdot A_{(\text{N})} + 2 \cdot A_{(\text{O})} = \\ &= 1 \cdot 39,1 + 1 \cdot 14 + 2 \cdot 16 = \boxed{85,1} \end{aligned}$$

c) Podemos considerar que cada mol de óxido de potasio se encuentra contenido en 2 moles de nitrito de potasio,  $\text{KNO}_2$ . Como la masa molecular del óxido de potasio es:

$$M_{(\text{K}_2\text{O})} = 2 \cdot A_{(\text{K})} + 1 \cdot A_{(\text{O})} = 2 \cdot 39,1 + 1 \cdot 16 = 94,2$$

tenemos:

$$\% \text{ de } \text{K}_2\text{O} = \frac{94,2}{2 \cdot 85,1} \cdot 100 = \boxed{55,35 \%}$$

1.60. En 0,6 moles de clorobenceno ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ):

- ¿cuántos moles de átomos de carbono hay?;
- ¿cuántas moléculas?;
- ¿cuántos átomos de hidrógeno?;

**Solución:**

a)

$$\begin{aligned} 0,6 \text{ moles } \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \cdot \frac{6 \text{ moles de átomos de C}}{1 \text{ mol de } \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}} &= \\ &= \boxed{3,6 \text{ moles de átomos de C}} \end{aligned}$$

b)

$$\begin{aligned} 0,6 \text{ moles } \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \cdot \frac{6 \cdot 10^{23} \text{ moléculas } \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}}{1 \text{ mol } \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}} &= \\ &= \boxed{3,6 \cdot 10^{23} \text{ moléculas de } \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}} \end{aligned}$$

c)

$$0,6 \text{ moles } \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \cdot \frac{5 \text{ moles de átomos de H}}{1 \text{ mol } \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}} \cdot \frac{6 \cdot 10^{23} \text{ átomos de H}}{1 \text{ mol de átomos de H}} =$$
$$= \boxed{1,8 \cdot 10^{24} \text{ átomos de hidrógeno}}$$

1.61. ¿Donde existe mayor número de átomos:

- a) ... en 0,5 moles de  $\text{SO}_2$ ?
- b) ... en 14 gramos de nitrógeno?
- c) ... en 67,2 litros de helio (en condiciones normales)?
- d) ... en 4 gramos de hidrógeno?

**Solución:** Hallemos el número de átomos existentes en cada caso.

a) Como la molécula de  $\text{SO}_2$  es triatómica, tenemos:

$$0,5 \text{ moles } \text{SO}_2 \cdot \frac{6 \cdot 10^{23} \text{ moléculas } \text{SO}_2}{1 \text{ mol } \text{SO}_2} \cdot \frac{3 \text{ átomos}}{1 \text{ molécula } \text{SO}_2} =$$
$$= 9 \cdot 10^{23} \text{ átomos}$$

$$\text{b) } 14 \text{ g } \text{N}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{N}_2}{28 \text{ g } \text{N}_2} \cdot \frac{6 \cdot 10^{23} \text{ moléculas } \text{N}_2}{1 \text{ mol } \text{N}_2} \cdot \frac{2 \text{ átomos de N}}{1 \text{ molécula de } \text{N}_2} =$$
$$= 6 \cdot 10^{23} \text{ átomos}$$

$$\text{c) } 67,2 \text{ l He} \cdot \frac{1 \text{ mol He}}{22,4 \text{ l He}} \cdot \frac{6 \cdot 10^{23} \text{ moléculas He}}{1 \text{ mol He}} \cdot \frac{1 \text{ átomo He}}{1 \text{ molécula He}} =$$
$$= 18 \cdot 10^{23} \text{ átomos}$$

$$\text{d) } 4 \text{ g } \text{H}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{H}_2}{2 \text{ g } \text{H}_2} \cdot \frac{6 \cdot 10^{23} \text{ moléculas } \text{H}_2}{1 \text{ mol } \text{H}_2} \cdot \frac{2 \text{ átomos H}}{1 \text{ molécula } \text{H}_2} =$$
$$= 24 \cdot 10^{23} \text{ átomos}$$

Por tanto, existe mayor número de átomos en 4 gramos de hidrógeno.

1.62. Se tienen 8,5 gramos de amoníaco y eliminamos  $1,5 \cdot 10^{23}$  moléculas. Calcular:

- a) ¿Cuántos moles de amoníaco quedan?
- b) ¿Cuántas moléculas de amoníaco quedan?
- c) ¿Cuántos gramos de amoníaco quedan?
- d) ¿Cuántos moles de átomos de hidrógeno quedan?

**Solución:**

a) Inicialmente tenemos:

$$8,5 \text{ g } \text{NH}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{NH}_3}{17 \text{ g } \text{NH}_3} = 0,5 \text{ moles } \text{NH}_3$$

Como se eliminan:

$$1,5 \cdot 10^{23} \text{ moléculas NH}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_3}{6 \cdot 10^{23} \text{ moléculas NH}_3} = 0,25 \text{ moles NH}_3$$

al final quedan:  $0,5 \text{ moles NH}_3 - 0,25 \text{ moles NH}_3 =$  **0,25 moles NH<sub>3</sub>**

b)  $0,25 \text{ moles NH}_3 \cdot \frac{6 \cdot 10^{23} \text{ moléculas NH}_3}{1 \text{ mol NH}_3} =$  **1,5 · 10<sup>23</sup> moléculas NH<sub>3</sub>**

c)  $0,25 \text{ moles NH}_3 \cdot \frac{17 \text{ g NH}_3}{1 \text{ mol NH}_3} =$  **4,25 g de NH<sub>3</sub>**

d)  $0,25 \text{ moles NH}_3 \cdot \frac{3 \text{ moles átomos de H}}{1 \text{ mol NH}_3} =$  **0,75 moles átomos de H**

1.63. En una botella tenemos solamente un compuesto puro, en el que existen 1,80 moles de carbono, más  $2,89 \cdot 10^{24}$  átomos de hidrógeno, más 9,6 gramos de oxígeno. ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto?

**Solución:** En el compuesto mencionado se encuentran presentes:

1,80 moles de C

$$2,89 \cdot 10^{24} \text{ átomos de H} \cdot \frac{1 \text{ mol átomos de H}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ átomos de H}} = 4,80 \text{ moles de átomos de H}$$

$$9,6 \text{ g de O}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol de átomos de O}}{16 \text{ g de O}} = 0,60 \text{ moles de átomos de O}$$

Esta relación entre el número de moles de cada elemento es la misma que entre el número de átomos correspondientes. Por tanto, reduciendo a la unidad:

$$\text{Número de átomos de C} = \frac{1,80}{0,60} = 3$$

$$\text{Número de átomos de H} = \frac{4,80}{0,60} = 8$$

$$\text{Número de átomos de O} = \frac{0,60}{0,60} = 1$$

**La fórmula empírica del compuesto es C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O.**

1.64. Tenemos una mezcla de etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) y propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>). En 0,187 gramos de la mezcla hay un total de 0,0048 moles. Calcular:

a) ¿cuántos moles hay de cada gas?;

b) ¿cuántos gramos de carbono hay en total?

**Solución:**

- a) Designemos por  $x$  e  $y$ , respectivamente, los números de moles de etano y propano presentes en la mezcla. Como el número total de moles es 0,0048, resulta:

$$x + y = 0,0048 \quad [1]$$

Por otra parte, teniendo en cuenta que la masa molecular del etano es 30, y la del propano 44, la masa de cada uno de estos gases presentes en la mezcla es  $30x$ , y  $44y$ , por lo que podemos plantear la ecuación:

$$30x + 44y = 0,187 \quad [2]$$

Resolviendo este sistema de dos ecuaciones ([1] y [2]) con dos incógnitas, se obtiene:

$$\begin{aligned} x &= 1,73 \cdot 10^{-3} \text{ moles de } C_2H_6 \\ y &= 3,07 \cdot 10^{-3} \text{ moles de } C_3H_8 \end{aligned}$$

- b) El número de gramos de carbono que hay en total en la mezcla es:

$$\begin{aligned} &1,73 \cdot 10^{-3} \text{ moles de } C_2H_6 \cdot \frac{2 \cdot 12 \text{ g de C}}{1 \text{ mol de } C_2H_6} + \\ &+ 3,07 \cdot 10^{-3} \text{ moles de } C_3H_8 \cdot \frac{3 \cdot 12 \text{ g de C}}{1 \text{ mol de } C_3H_8} = \boxed{0,152 \text{ g de carbono}} \end{aligned}$$

- 1.65. Al analizar una serie de compuestos gaseosos de cloro se han obtenido los siguientes resultados:

Compuesto de cloro	Masa molecular	Porcentaje de cloro	Masa de cloro por mol de compuesto	Átomos de cloro por molécula de compuesto
A	70,9	100	70,9	$70,9/35,5 \approx 2$
B	36,5	97,25	35,5	$35,5/35,5 = 1$
C	67,5	52,55	35,5	$35,5/35,5 = 1$
D	120,0	89,10	106,9	$106,9/35,5 \approx 3$
E	154,0	92,20	142,0	$142,0/35,5 = 4$
F	135,0	52,50	70,9	$70,9/35,5 \approx 2$
G	65,0	54,95	35,7	$35,7/35,5 \approx 1$

Calcular la masa atómica del cloro.

**Solución:** A la vista de la tabla se puede deducir que la masa atómica del cloro será 35,5 (o bien un submúltiplo de este valor. Otros métodos confirman el valor de 35,5).

- 1.66. Hallar la masa atómica aproximada del oro, sabiendo que su calor específico es  $0,032 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$ .

**Solución:** Por aplicación de la ley de Dulong y Petit, se obtiene:

$$A_{(\text{Au})} \approx \frac{6,3}{C_e} \approx \frac{6,3 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{C}}{0,032 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}} = 196,9 \text{ g/mol}$$

Este resultado indica que 1 mol de oro tiene una masa de 196,9 g, lo que equivale a decir que la masa atómica aproximada del oro es **196,9**.

- 1.67. *Sabiendo que el calor específico del hierro es 0,113 cal/g · °C y que un óxido de este metal contiene un 30,06 % de oxígeno, calcular la masa atómica exacta del hierro y su valencia en dicho óxido.*

**Solución:** De acuerdo con la ley de Dulong y Petit:

$$A_{(\text{Fe})} \approx \frac{6,3 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{C}}{0,113 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}} = 55,75$$

Calculemos ahora el peso equivalente del hierro en el óxido citado:

$$\frac{69,94 \text{ g Fe}}{30,06 \text{ g O}} = \frac{P_{\text{eq}}(\text{Fe})}{8,000 [P_{\text{eq}}(\text{O})]}$$

de donde:  $P_{\text{eq}}(\text{Fe}) = 18,61$

La masa atómica exacta del hierro será el múltiplo del peso equivalente que más se aproxime a 55,75. Por tanto:

$$A_{(\text{Fe})} = 18,61 \cdot 3 = \boxed{55,83}$$

La valencia del hierro en este óxido será:

$$\text{val} = \frac{A}{P_{\text{eq}}} = \frac{55,83}{18,61} = \boxed{3}$$

Se trata, en consecuencia, del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [óxido de hierro (III) o sesquióxido de hierro, antiguamente llamado óxido férrico].

- 1.68. *El seleniato de potasio y el sulfato de potasio son isomorfos. Sabiendo que el selenio forma un óxido con un 62,18 % de selenio y que la masa atómica del azufre es 32,064 y su peso equivalente en el sulfato de potasio es 5,344, hallar la masa atómica del selenio.*

**Solución:** En el sulfato de potasio la valencia del azufre es:  $\frac{32,064}{5,344} = 6$ .

Como el sulfato de potasio y el seleniato de potasio son isomorfos, la valencia del selenio en este último compuesto será también 6. Por otra parte:

$$\frac{62,18 \text{ g Se}}{37,82 \text{ g O}} = \frac{P_{\text{eq}}(\text{Se})}{8,000 [P_{\text{eq}}(\text{O})]}$$

de donde:  $P_{\text{eq}}(\text{Se}) = 13,15$ .

Por último:

$$A_{(\text{Se})} = P_{\text{eq}}(\text{Se}) \cdot \text{val} = 13,15 \cdot 6 = \boxed{78,92}$$

- 1.69. *Calcular la masa atómica de un metal que forma un sulfato hidratado isomorfo con el sulfato de magnesio hidratado, de fórmula  $X\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , si el 40,48 % corresponde al metal de dicho sulfato anhidro.*

**Solución:** Designando por A la masa atómica del metal desconocido, la masa molecular del sulfato anhidro será:  $M = 1 \cdot A + 1 \cdot 32 + 4 \cdot 16 = 96 + A$ .

Por consiguiente:

$$\frac{A}{96 + A} = 0,4048$$

de donde:

$$\boxed{A = 65,29}$$

- 1.70. *Un compuesto de arsénico e hidrógeno contiene 96,12 % de arsénico y 3,88 % de hidrógeno. Sabiendo que el calor específico del arsénico es 0,081 cal/g · °C, determinar la fórmula del compuesto y la masa atómica del arsénico ( $H = 1,008$ ).*

**Solución:** De acuerdo con la ley de Dulong y Petit:

$$A_{(\text{As})} \approx \frac{6,3 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{C}}{0,081 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}} = 77,8$$

Calculemos ahora el peso equivalente del arsénico en el compuesto citado:

$$\frac{96,12 \text{ g As}}{3,88 \text{ g H}} = \frac{P_{\text{eq}}(\text{As})}{1,008 [P_{\text{eq}}(\text{H})]}$$

de donde:  $P_{\text{eq}}(\text{As}) = 24,97$

La masa atómica exacta del arsénico será el múltiplo del peso equivalente que más se aproxime a 77,8.

Por tanto:

$$A_{(\text{As})} = 24,97 \cdot 3 = \boxed{74,91}$$

La valencia del arsénico en este compuesto será:

$$\text{val} = \frac{A}{P_{\text{eq}}} = \frac{74,91}{24,97} = 3$$

Se trata, por consiguiente, del  $\text{AsH}_3$ .

## 2. ESTADOS DE AGREGACIÓN DE LA MATERIA

### FORMULARIO-RESUMEN

Ley de Boyle-Mariotte:

$$P \cdot V = P' \cdot V' = \dots = k$$

Leyes de Charles y Gay-Lussac:

$$\left. \begin{array}{l} V = V_0 (1 + \alpha t) \\ P = P_0 (1 + \beta t) \end{array} \right\} \alpha = \beta = \frac{1}{273,16} \left\{ \begin{array}{l} \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \dots = k' \\ \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = \dots = k'' \end{array} \right.$$

Ecuación general de los gases perfectos:

$$\frac{P_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{P \cdot V}{T}$$

Ecuación de estado de los gases perfectos:

$$PV = nRT = \frac{a}{M} RT$$

$$\left( R = 0,0821 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 8,3144 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 1,9872 \frac{\text{cal}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right)$$

Mezcla de gases. Ley de Dalton:

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots = \sum P_i ; P_i = \gamma_i \cdot P$$

(P = presión total de la mezcla; P<sub>i</sub> = presión parcial de cada gas; γ<sub>i</sub> = fracción molar de cada gas).

**Masa molecular aparente de una mezcla gaseosa, M:**

$$M = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

$$M = \frac{V_1 M_1 + V_2 M_2 + \dots}{V} = \frac{\sum V_i M_i}{V}$$

$M_i$  = masa molecular de cada gas  
 $n_i$  = número de moles de cada gas  
 $V_i$  = volumen correspondiente a cada gas  
 $V$  = volumen de la mezcla

**Energía cinética de 1 mol de gas perfecto:**

$$E_c = \frac{3}{2} RT$$

**Velocidad cuadrática media de un gas:**

$$v_{cm} = \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

**Velocidad media de un gas:**

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{M}}$$

**Velocidad más probable del gas:**

$$v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

(M = masa molecular del gas).

**Relación entre ellas:**

$$\frac{v_{cm}}{\sqrt{3}} = \frac{\bar{v}}{\sqrt{8/\pi}} = \frac{v_p}{\sqrt{2}}$$

**Ley de Graham de la difusión gaseosa:**

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}}$$

**Gases reales. Ecuación de Van der Waals para 1 mol de gas:**

$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - b) = RT$$

$\frac{a}{V^2}$  = presión interna del gas  
 $b$  = covolumen

**Relación entre a, b y R y las constantes críticas:**

$$a = 3 P_c \cdot V_c^2 ; \quad b = \frac{V_c}{3} ; \quad R = \frac{8 P_c \cdot V_c}{3 T_c}$$

**REGLA DE LAS FASES DE GIBBS**

$$F + L = C + 2$$

$F$  = número de fases  
 $L$  = número de grados de libertad  
 $C$  = número de componentes

## 2. ESTADOS DE AGREGACIÓN DE LA MATERIA

- 2.1. ¿Qué cantidad de calor se necesita para fundir una barra prismática de hielo (densidad del hielo =  $0,917 \text{ g/cm}^3$ ) de  $5 \times 2 \times 1 \text{ dm}$ , si ya se encuentra inicialmente a  $0^\circ \text{C}$ ? (El calor de fusión del hielo es  $79,7 \text{ cal/g}$ .)

**Solución:** Calcularemos previamente el volumen del bloque de hielo:

$$V = 5 \text{ dm} \cdot 2 \text{ dm} \cdot 1 \text{ dm} = 10 \text{ dm}^3 = 10^4 \text{ cm}^3$$

La masa del bloque de hielo es:

$$m = V \cdot \rho = 10^4 \text{ cm}^3 \cdot 0,917 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 9\,170 \text{ g}$$

Por tanto, el calor necesario para fundir el hielo será:

$$Q = m \cdot l = 9\,170 \text{ g} \cdot 79,7 \frac{\text{cal}}{\text{g}} = 730\,850 \text{ cal} = \boxed{731 \text{ kcal}}$$

- 2.2. ¿Qué cantidad de calor es necesario comunicar a 50 gramos de hielo que están a  $-10^\circ \text{C}$  para obtener vapor de agua a  $100^\circ \text{C}$ ? (Los valores respectivos del calor específico del agua y del hielo son  $1 \text{ cal/g} \cdot ^\circ \text{C}$  y  $0,55 \text{ cal/g} \cdot ^\circ \text{C}$ , y los calores de fusión del hielo y de vaporización del agua,  $79,7 \text{ cal/g}$  y  $539,5 \text{ cal/g}$ , respectivamente.)

**Solución:**

1. Calor suministrado para elevar la temperatura del hielo de  $-10^\circ \text{C}$  a  $0^\circ \text{C}$ :

$$Q_1 = m \cdot c \cdot \Delta t = 50 \text{ g} \cdot 0,55 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ \text{C}} \cdot 10^\circ \text{C} = 275 \text{ cal}$$

2. Calor necesario para fundir el hielo:

$$Q_2 = m \cdot l_f = 50 \text{ g} \cdot 79,7 \frac{\text{cal}}{\text{g}} = 3\,985 \text{ cal}$$

3. Calor necesario para calentar el agua desde  $0^\circ \text{C}$  hasta  $100^\circ \text{C}$ :

$$Q_3 = m \cdot c \cdot \Delta t = 50 \text{ g} \cdot 1 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ \text{C}} \cdot 100^\circ \text{C} = 5\,000 \text{ cal}$$

4. Calor suministrado para vaporizar el agua:

$$Q_4 = m \cdot l_v = 50 \text{ g} \cdot 539,5 \frac{\text{cal}}{\text{g}} = 26\,975 \text{ cal}$$

Por tanto, el calor necesario será:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = \\ = 275 \text{ cal} + 3\,985 \text{ cal} + 5\,000 \text{ cal} + 26\,975 \text{ cal} = \boxed{36\,235 \text{ cal}}$$

2.3. *Se mezclan en una vasija 2 kg de hielo a  $-20^\circ\text{C}$  con 100 litros de agua a  $80^\circ\text{C}$ . El calor específico del hielo es  $0,55 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$ .*

- ¿Se fundirá todo el hielo?*
- En caso de que se funda, ¿a qué temperatura quedará la mezcla?*
- En caso de que no se funda, ¿qué cantidad de hielo quedará sin fundir?*

**Solución:**

- El máximo calor que puede ceder el agua caliente al enfriarse hasta  $0^\circ\text{C}$  será:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta t = 100\,000 \text{ g} \cdot 1 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} \cdot 80^\circ\text{C} = 8 \cdot 10^6 \text{ cal}$$

El calor que necesitan 2 kg de hielo para fundirse valdrá:

$$Q' = m' \cdot l_f = 2\,000 \text{ g} \cdot 79,7 \frac{\text{cal}}{\text{g}} = 1,594 \cdot 10^5 \text{ cal}$$

Por tanto, **se fundirá todo el hielo** y la mezcla se calentará hasta una temperatura  $t$ . En este caso se enfocaría así el problema:

- Calor cedido por el agua caliente:

$$Q_1 = 100\,000 \text{ g} \cdot 1 \frac{\text{cal}}{\text{g}} \cdot (80 - t)^\circ\text{C} = 10^5 \cdot (80 - t) \text{ cal}$$

Calor ganado por el hielo al fundirse:

$$Q_2 = 1,594 \cdot 10^5 \text{ cal}$$

Calor ganado por el agua procedente del hielo para calentarse desde  $0^\circ\text{C}$  hasta  $t^\circ\text{C}$ :

$$Q_3 = 2\,000 \text{ g} \cdot 1 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} \cdot t^\circ\text{C} = 2\,000 \cdot t \text{ cal}$$

Igualando el calor cedido al calor ganado:

$$10^5 \cdot (80 - t) \text{ cal} = 1,594 \cdot 10^5 \text{ cal} + 2\,000 \cdot t \text{ cal}$$

se tiene para  $t$  el valor:

$$\boxed{t = 76,86^\circ\text{C}}$$

- 2.4. *Un recipiente cilíndrico, de radio de base 5 cm y de 10 cm de altura, está lleno de aire a la presión de 760 mm de Hg. Por el extremo abierto se introduce un embolo que ajusta perfectamente en las paredes interiores del cilindro, reduciendo la longitud ocupada por el aire a 7,5 cm. ¿Qué presión ejerce el aire en este caso? ¿Cuál es su densidad, si en condiciones normales es 1,293 g/l?*

**Solución:** Aplicando la ley de Boyle-Mariotte:  $P_o \cdot V_o = P \cdot V$ , tenemos:

$$P = \frac{P_o \cdot V_o}{V} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 10 \cdot S \text{ cm}^3}{7,5 \cdot S \text{ cm}^3} = \boxed{1,33 \text{ atm}}$$

Como a temperatura constante la densidad de un gas es directamente proporcional a la presión, resulta:

$$\rho = \rho_o \cdot \frac{P}{P_o} = 1,293 \frac{\text{g}}{\text{l}} \cdot \frac{1,33 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} = \boxed{1,724 \text{ g/l}}$$

- 2.5. *En un rifle de aire comprimido se logran encerrar 150 cm<sup>3</sup> de aire que se encontraban a presión normal y que ahora pasan a ocupar un volumen de 25 cm<sup>3</sup>.*

- a) *¿Qué presión ejerce el aire?*  
 b) *¿Cuál será la sección de un proyectil que es impulsado por ese aire comprimido con una fuerza de 0,5 kp?*

**Solución:**

- a) Aplicando la ley de Boyle-Mariotte:  $P_o \cdot V_o = P \cdot V$ , resulta:

$$P = \frac{P_o \cdot V_o}{V} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 150 \text{ cm}^3}{25 \text{ cm}^3} = \boxed{6 \text{ atm}}$$

- b) Como  $1 \text{ atm} = 1,0132 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ;  $1 \text{ kp} = 9,8 \text{ N}$ , y, además:  $P = \frac{F}{S}$ :

$$S = \frac{F}{P} = \frac{0,5 \text{ kp} \cdot \frac{9,8 \text{ N}}{1 \text{ kp}}}{6 \text{ atm} \cdot \frac{1,0132 \cdot 10^5 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}}} = 8,06 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 = \boxed{8,06 \text{ mm}^2}$$

- 2.6. *Una cierta cantidad de gas, que ocupa un volumen de 1 litro a la temperatura de 100 °C y a 760 mm de Hg de presión, se calienta hasta 150 °C manteniendo constante la presión. ¿Qué volumen ocupará en estas últimas condiciones?*

**Solución:** Apliquemos la primera ley de Gay-Lussac:  $\frac{V_o}{T_o} = \frac{V}{T}$ , teniendo en cuenta que  $T_o = 100 \text{ °C} \equiv 373 \text{ K}$  y  $T = 150 \text{ °C} \equiv 423 \text{ K}$ .

Resulta:

$$V = V_o \cdot \frac{T}{T_o} = 1 \text{ l} \cdot \frac{423 \text{ K}}{373 \text{ K}} = \boxed{1,134 \text{ l}}$$

- 2.7. *Un matraz abierto, lleno de aire a la temperatura de 27 °C, se calienta a presión constante hasta 327 °C. Hallar el tanto por ciento en peso del aire contenido inicialmente en el matraz que es expulsado al exterior.*

**Solución:** Como  $T_o = 27\text{ °C} \equiv 300\text{ K}$ , y  $T = 327\text{ °C} \equiv 600\text{ K}$ , aplicando la primera ley de Gay-Lussac:  $\frac{V}{V_o} = \frac{T}{T_o}$ , tenemos:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{V - V_o}{V} = \frac{T - T_o}{T} = \frac{600\text{ K} - 300\text{ K}}{600\text{ K}} = 0,50 = \boxed{50\%}$$

- 2.8. *Si un día que vamos de viaje medimos la presión de las ruedas del coche antes de arrancar, se observa que es menor que si se mide después de recorrer muchos kilómetros. ¿Por qué?*

**Solución:** Durante el viaje, debido al rozamiento de las ruedas contra el suelo, se calienta el aire contenido dentro de los neumáticos; el cual, al estar en un recipiente de volumen constante, experimentará un aumento de presión al ser calentado.

- 2.9. *Dentro de las cubiertas de un coche el aire está a 15 °C de temperatura y 2 atm de presión. Calcular la presión que ejercerá ese aire si la temperatura, debido al rozamiento, sube a 45 °C.*

**Solución:** Como  $T_o = 15\text{ °C} \equiv 288\text{ K}$  y  $T = 45\text{ °C} \equiv 318\text{ K}$ , aplicando la segunda ley de Gay-Lussac:  $\frac{P_o}{T_o} = \frac{P}{T}$ , tenemos:

$$P = P_o \cdot \frac{T}{T_o} = 2\text{ atm} \cdot \frac{318\text{ K}}{288\text{ K}} = \boxed{2,21\text{ atm}}$$

- 2.10. *Una masa gaseosa ocupa un volumen de 250 cm<sup>3</sup> cuando la temperatura es de - 5 °C y la presión 740 mm de Hg. ¿Qué presión ejercerá esa masa gaseosa si, manteniendo constante el volumen, la temperatura se eleva a 27 °C?*

**Solución:** Como  $T_o = - 5\text{ °C} \equiv 268\text{ K}$  y  $T = 27\text{ °C} \equiv 300\text{ K}$ , aplicando la segunda ley de Gay-Lussac:  $\frac{P_o}{T_o} = \frac{P}{T}$ , resulta:

$$P = P_o \cdot \frac{T}{T_o} = 740\text{ mm Hg} \cdot \frac{300\text{ K}}{268\text{ K}} = 828,4\text{ mm Hg} = \boxed{1,09\text{ atm}}$$

- 2.11. *En un recipiente adecuado se recogen 300 cm<sup>3</sup> de oxígeno a 27 °C y 752 mm de Hg de presión. ¿Qué volumen ocupará este gas en condiciones normales?*

**Solución:** Como  $P_o = 752\text{ mm Hg}$ ,  $V_o = 300\text{ cm}^3$ ,  $T_o = 300\text{ K}$ ,  $P = 760\text{ mm Hg}$  y  $T = 273\text{ K}$ , aplicando la ecuación general de los gases perfectos:

$$\frac{P_o \cdot V_o}{T_o} = \frac{P \cdot V}{T}$$

tenemos:

$$\frac{752 \text{ mm Hg} \cdot 300 \text{ cm}^3}{300 \text{ K}} = \frac{760 \text{ mm Hg} \cdot V}{273 \text{ K}}$$

de donde:

$$V = 270,13 \text{ cm}^3$$

- 2.12. *¿Qué volumen ocuparía el gas del problema anterior si se encontrase al final a 127 °C y 2 atm de presión?*

**Solución:** Como en este caso  $T = 400 \text{ K}$  y  $P = 2 \text{ atm} \cdot \frac{760 \text{ mm Hg}}{1 \text{ atm}} = 1520 \text{ mm Hg}$ , resulta:

$$\frac{752 \text{ mm Hg} \cdot 300 \text{ cm}^3}{300 \text{ K}} = \frac{1520 \text{ mm Hg} \cdot V}{400 \text{ K}}$$

de donde:

$$V = 197,9 \text{ cm}^3$$

- 2.13. *¿Qué volumen ocuparán 2 moles de oxígeno que se encuentran sometidos a una presión de 5 atmósferas y a una temperatura de 27 °C?*

**Solución:** Como  $27 \text{ °C} \equiv 300 \text{ K}$ , aplicando la ecuación de estado de los gases, tenemos:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{2 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K}}{5 \text{ atm}} = 9,84 \text{ l}$$

- 2.14. *¿A qué temperatura deberemos calentar 2 moles de nitrógeno contenidos en un recipiente de 40 litros de capacidad para que su presión sea de  $2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ?*

**Solución:** En este caso operaremos en el Sistema Internacional de unidades.

$$T = \frac{P \cdot V}{n \cdot R} = \frac{2 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 40 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{2 \text{ moles} \cdot 8,3144 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}} = 481 \text{ K} = 208 \text{ °C}$$

- 2.15. *¿Cuál es la densidad del dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ , a) ... en condiciones normales? b) ... a 80 cm de Hg de presión y 77 °C de temperatura? ( $C = 12$ ,  $O = 16$ ).*

**Solución:**

- a) En condiciones normales,  $V_{\text{mn}} = 22,4 \text{ l/mol}$ . Como la masa molecular del dióxido de carbono es 44, tenemos:

$$\rho = \frac{M}{V_{mn}} = \frac{44 \text{ g/mol}}{22,4 \text{ l/mol}} = \boxed{1,96 \text{ g/l}}$$

b) Aplicando la ecuación  $\rho = \frac{P \cdot M}{R \cdot T}$ , se obtiene:

$$\rho = \frac{80 \text{ cm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{76 \text{ cm Hg}} \cdot 44 \text{ g/mol}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 350 \text{ K}} = \boxed{1,61 \text{ g/l}}$$

2.16. Una botella de acero de 5 litros de capacidad contiene oxígeno en condiciones normales. ¿Qué cantidad de oxígeno deberá introducirse en la botella para que, manteniendo constante la temperatura, la presión se eleve a 40 atm?

**Solución:** Inicialmente la cantidad de oxígeno contenido en la botella es:

$$a_1 = \frac{P \cdot V \cdot M}{R \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 5 \text{ l} \cdot 32 \text{ g/mol}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 273 \text{ K}} = 7,147 \text{ g de O}_2$$

y, al final, cuando la presión es de 40 atm:

$$a_2 = \frac{40 \text{ atm} \cdot 5 \text{ l} \cdot 32 \text{ g/mol}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 273 \text{ K}} = 285,893 \text{ g de O}_2$$

Por tanto, la cantidad de oxígeno que ha de introducirse en la botella será:

$$m = a_2 - a_1 = 285,893 \text{ g} - 7,147 \text{ g} = \boxed{278,7 \text{ g de O}_2}$$

2.17. En un recipiente de 10 litros de capacidad se han introducido 16 gramos de oxígeno a 27 °C de temperatura.

- ¿Qué presión ejerce el oxígeno en el interior del recipiente?
- ¿A qué temperatura habrá que enfriar el recipiente para que la presión se reduzca a la mitad?

**Solución:**

- La presión que ejerce el oxígeno en el recipiente se calcula aplicando la ecuación de Clapeyron:

$$P = \frac{a \cdot R \cdot T}{M \cdot V} = \frac{16 \text{ g} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K}}{32 \text{ g/mol} \cdot 10 \text{ l}} = \boxed{1,23 \text{ atm}}$$

- Teniendo en cuenta la segunda ley de Gay-Lussac, como  $P = P_0/2$  y  $T_0 = 27 \text{ °C} \equiv 300 \text{ K}$ , resulta:

$$T = T_0 \cdot \frac{P}{P_0} = 300 \text{ K} \cdot \frac{P_0/2}{P_0} = 150 \text{ K} \equiv \boxed{-123 \text{ °C}}$$

- 2.18. En un recipiente cerrado de 2 litros de capacidad hay 3,5 gramos de oxígeno a 20 °C. La presión exterior es de 740 mm de Hg y, la temperatura, 20 °C. Si se abre el recipiente, ¿entrará aire o saldrá oxígeno de él?

**Solución:** Calcularemos la presión que ejerce el oxígeno en el interior del recipiente:

$$P = \frac{a \cdot R \cdot T}{M \cdot V} = \frac{3,5 \text{ g} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 293 \text{ K}}{32 \text{ g/mol} \cdot 2 \text{ l}} = 1,31 \text{ atm}$$

La presión exterior es:

$$740 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} = 0,974 \text{ atm}$$

Por tanto, saldrá oxígeno del recipiente hasta que el que quede dentro de él iguale a la presión exterior.

- 2.19. Un recipiente de 5 litros de capacidad contiene 14 gramos de nitrógeno, a la temperatura de 127 °C. La presión exterior es de 760 mm de Hg. Se abre el recipiente hasta que se iguala su presión con la del exterior. Calcular:

- la cantidad de nitrógeno que sale;
- la temperatura que debiera tener el nitrógeno que queda en el recipiente si se deseara que tuviera la presión inicial.

**Solución:**

- Aplicando la ecuación de Clapeyron, calcularemos la presión inicial del nitrógeno en el recipiente:

$$P = \frac{a \cdot R \cdot T}{M \cdot V} = \frac{14 \text{ g} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 400 \text{ K}}{28 \text{ g/mol} \cdot 5 \text{ l}} = 3,28 \text{ atm}$$

Saldrá nitrógeno hasta que el que quede ejerza una presión que iguale a la presión exterior (760 mm de Hg = 1 atm). La cantidad de nitrógeno que queda en el recipiente es:

$$a = \frac{P \cdot V \cdot M}{R \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 5 \text{ l} \cdot 28 \text{ g/mol}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 400 \text{ K}} = 4,268 \text{ g}$$

Por tanto, la cantidad de nitrógeno que salió será:

$$m = 14 \text{ g} - 4,268 \text{ g} = \boxed{9,732 \text{ g}}$$

- Aplicando la ecuación de Clapeyron al nitrógeno que quedó:

$$T = \frac{P \cdot V \cdot M}{a \cdot R} = \frac{3,28 \text{ atm} \cdot 5 \text{ l} \cdot 28 \text{ g/mol}}{4,268 \text{ g} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}}} = 1 \text{ 312 K} = \boxed{1 \text{ 039 } ^\circ\text{C}}$$

- 2.20. En el interior de una válvula electrónica, cuyo volumen es de  $100 \text{ cm}^3$ , hay una presión de  $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mm de Hg}$  a  $27^\circ\text{C}$ . Durante su funcionamiento alcanza una temperatura de régimen de  $127^\circ\text{C}$ . Calcular el número de moléculas de gas existentes dentro de la lámpara, así como la presión en su interior a la temperatura de régimen.

**Solución:** El número de moles de gas existentes dentro de la lámpara es:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} \cdot 0,1 \text{ l}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K}} = 6,419 \cdot 10^{-11} \text{ moles}$$

Por consiguiente, el número de moléculas será:

$$N = 6,419 \cdot 10^{-11} \text{ moles} \cdot \frac{6,02 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}}{1 \text{ mol}} = \boxed{3,86 \cdot 10^{13} \text{ moléculas}}$$

La presión en el interior de la lámpara a la temperatura de régimen ( $127^\circ\text{C} \equiv 400 \text{ K}$ ) la podremos calcular aplicando la segunda ley de Gay-Lussac:

$$\frac{P_0}{T_0} = \frac{P}{T}$$

de donde:

$$P = P_0 \cdot \frac{T}{T_0} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mm Hg} \cdot \frac{400 \text{ K}}{300 \text{ K}} = \boxed{1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mm Hg}}$$

- 2.21. Dos esferas, A y B, de 5 y 10 litros de capacidad, respectivamente, contienen oxígeno gaseoso, a la temperatura de  $20^\circ\text{C}$ . La esfera A contiene 96 gramos y la B, 64 gramos. Calcular la presión de equilibrio si ambas esferas se ponen en comunicación.

**Solución:** Al ponerse en comunicación ambas esferas, habrá una masa total de  $96 \text{ g} + 64 \text{ g} = 160 \text{ g}$  de oxígeno, el cual ocupa un volumen de  $5 \text{ l} + 10 \text{ l} = 15 \text{ l}$ . Aplicando la ecuación de Clapeyron, tenemos:

$$P = \frac{a \cdot R \cdot T}{M \cdot V} = \frac{160 \text{ g} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 293 \text{ K}}{32 \text{ g/mol} \cdot 15 \text{ l}} = \boxed{8 \text{ atm}}$$

- 2.22. A presión normal:

- ¿Cuál será la temperatura a la que se deben calentar 1,293 gramos de aire para que ocupen un volumen de 1,293 litros?
- ¿Cuál es la temperatura a la cual la densidad del aire es  $1 \text{ g/l}$ ?

**Solución:** Ambos apartados del problema son totalmente equivalentes, pues si 1,293 gramos de aire ocupan un volumen de 1,293 litros, su densidad será:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1,293 \text{ g}}{1,293 \text{ l}} = 1 \text{ g/l}$$

Suponiendo que la presión del aire sea de 1 atm, y teniendo en cuenta que su masa molecular aparente es 28,96, por aplicación de la ecuación de Clapeyron resulta:

$$T = \frac{P \cdot M}{\rho \cdot R} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 28,96 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1 \frac{\text{g}}{\text{l}} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}}} = 353 \text{ K} \equiv \boxed{80 \text{ }^\circ\text{C}}$$

- 2.23. Ordenar de menor a mayor densidad los siguientes gases: amoníaco, cloro, monóxido de carbono, nitrógeno, dióxido de carbono, vapor de agua, hidrógeno y aire.

**Solución:** La densidad de un gas viene dada por la expresión:  $\rho = \frac{P \cdot M}{R \cdot T}$ , por lo que, en igualdad de condiciones de presión y temperatura, un gas será tanto más denso cuanto mayor sea su masa molecular.

La masas moleculares de los gases citados son:

$$M_{(\text{NH}_3)} = 1 \cdot A_{(\text{N})} + 3 \cdot A_{(\text{H})} = 1 \cdot 14 + 3 \cdot 1 = 17$$

$$M_{(\text{Cl}_2)} = 2 \cdot A_{(\text{Cl})} = 2 \cdot 35,45 = 70,90$$

$$M_{(\text{CO})} = 1 \cdot A_{(\text{C})} + 1 \cdot A_{(\text{O})} = 1 \cdot 12 + 1 \cdot 16 = 28$$

$$M_{(\text{N}_2)} = 2 \cdot A_{(\text{N})} = 2 \cdot 14 = 28$$

$$M_{(\text{CO}_2)} = 1 \cdot A_{(\text{C})} + 2 \cdot A_{(\text{O})} = 1 \cdot 12 + 2 \cdot 16 = 44$$

$$M_{(\text{H}_2\text{O})} = 2 \cdot A_{(\text{H})} + 1 \cdot A_{(\text{O})} = 2 \cdot 1 + 1 \cdot 16 = 18$$

$$M_{(\text{H}_2)} = 2 \cdot A_{(\text{H})} = 2 \cdot 1 = 2$$

$$M_{(\text{aire})} = 28,96$$

Por consiguiente, la secuencia de densidad de dichos gases es:

hidrógeno < amoníaco < vapor de agua < monóxido de carbono = nitrógeno < aire < dióxido de carbono < cloro

- 2.24. ¿Puede ser en alguna ocasión el hidrógeno más denso que el agua?

**Solución:** Como la densidad de un gas viene dada por:  $\rho = \frac{P \cdot M}{R \cdot T}$ , si la presión es alta y la temperatura muy baja, podría pensarse que la densidad del hidrógeno llegase a ser superior a la del agua. Sin embargo, en esas condiciones el hidrógeno se licuaría.

2.25. La densidad de un gas en condiciones normales es 1,48 g/l. ¿Cuál será su densidad a 320 K y 730 mm de Hg?

**Solución:** En condiciones normales la densidad del gas es:

$$\rho_o = \frac{P_o \cdot M}{R \cdot T_o} \quad [1]$$

y en las condiciones del problema:

$$\rho = \frac{P \cdot M}{R \cdot T} \quad [2]$$

Dividiendo entre sí las ecuaciones [1] y [2], obtenemos:

$$\frac{\rho_o}{\rho} = \frac{P_o}{P} \cdot \frac{T}{T_o}$$

de donde:

$$\rho = \rho_o \cdot \frac{P}{P_o} \cdot \frac{T_o}{T} = 1,48 \frac{\text{g}}{\text{l}} \cdot \frac{730 \text{ mm Hg}}{760 \text{ mm Hg}} \cdot \frac{273 \text{ K}}{320 \text{ K}} = \boxed{1,21 \text{ g/l}}$$

2.26. ¿Cuál es la masa molecular de un gas cuya densidad en condiciones normales es 3,17 g/l?

**Solución:** La masa molecular del gas es:

$$M = 3,17 \frac{\text{g}}{\text{l}} \cdot \frac{22,414 \text{ l}}{1 \text{ mol}} = 71,05 \text{ g/mol} \approx \boxed{71}$$

2.27. 2,485 gramos de un óxido de nitrógeno gaseoso, contenidos en un recipiente de 2,175 litros, ejercen, a 27 °C, una presión de 712 mm de Hg. Hallar la fórmula molecular de dicho óxido.

**Solución:** Hallaremos, en primer lugar, la masa molecular del óxido, aplicando la ecuación de Clapeyron:

$$M = \frac{a \cdot R \cdot T}{P \cdot V} = \frac{2,485 \text{ g} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K}}{712 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} \cdot 2,175 \text{ l}} = 30 \text{ g/mol} = 30$$

Esta masa molecular sólo puede corresponder al compuesto NO.

2.28. Una sustancia orgánica presenta la siguiente composición centesimal: C = 37,23 %, H = 7,81 % y Cl = 54,95 %. Por otra parte, 2,80 gramos de dicho compuesto en estado gaseoso, encerrados en un recipiente de 1,15 litros de capacidad, ejercen, a la temperatura de 27 °C, una presión de 706 mm de Hg. Hallar la fórmula molecular del compuesto.

**Solución:** La masa molecular de la sustancia orgánica gaseosa es:

$$M = \frac{a \cdot R \cdot T}{P \cdot V} = \frac{2,80 \text{ g} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K}}{706 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} \cdot 1,15 \text{ l}} = 64,48 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 64,48$$

Por tanto:

$$\text{Número de átomos de C} = \frac{37,23 \cdot 64,48}{12 \cdot 100} = 2$$

$$\text{Número de átomos de H} = \frac{7,81 \cdot 64,48}{1,008 \cdot 100} = 4,996 \approx 5$$

$$\text{Número de átomos de Cl} = \frac{54,95 \cdot 64,48}{35,45 \cdot 100} = 0,9995 \approx 1$$

Luego, la fórmula molecular del compuesto es  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ .

- 2.29. Hallar la fórmula molecular del vapor de cloruro de aluminio, sabiendo que 0,502 gramos de dicho compuesto calentados a 450 K originan 71,3 cm<sup>3</sup> de vapor, medidos a 740 mm de Hg de presión.

**Solución:** La masa molecular del vapor de cloruro de aluminio es:

$$M = \frac{a \cdot R \cdot T}{P \cdot V} = \frac{0,502 \text{ g} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 450 \text{ K}}{740 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} \cdot 0,0713 \text{ l}} = 266,8 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = \boxed{266,8}$$

Este valor es aproximadamente el doble del que correspondería a la fórmula empírica  $\text{AlCl}_3$ . Luego, la fórmula molecular del vapor de cloruro de aluminio es  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ .

- 2.30. Un compuesto orgánico dio por análisis los siguientes porcentajes: 30,57 % de carbono, 3,82 % de hidrógeno, 20,38 % de oxígeno y 45,22 % de cloro. La densidad del vapor es 5,42 veces la del aire, que es 1,293 g/l en condiciones normales. Hallar la fórmula molecular de dicho compuesto.

**Solución:** La masa molecular del compuesto es:

$$M = 5,42 \cdot 1,293 \frac{\text{g}}{\text{l}} \cdot \frac{22,414 \text{ l}}{1 \text{ mol}} = 157,08 \text{ g/mol} = 157,08$$

Por tanto:

$$\text{Número de átomos de C} = \frac{30,57 \cdot 157,08}{12 \cdot 100} = 4$$

$$\text{Número de átomos de H} = \frac{3,82 \cdot 157,08}{1 \cdot 100} = 6$$

$$\text{Número de átomos de O} = \frac{20,38 \cdot 157,08}{16 \cdot 100} = 2$$

$$\text{Número de átomos de Cl} = \frac{45,22 \cdot 157,08}{35,45 \cdot 100} = 2,004 \approx 2$$

Luego, la fórmula molecular del compuesto es  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$ .

- 2.31. En un recipiente de 10 litros hay 16 gramos de oxígeno y 56 gramos de nitrógeno a  $0^\circ\text{C}$ . ¿Qué presión ejerce esa mezcla gaseosa y cuál es la presión parcial de cada gas?

**Solución:** Podemos resolver el problema de dos maneras ligeramente distintas:

- a) La presión parcial del oxígeno es:

$$\begin{aligned} P_{\text{O}_2} &= \frac{n_1}{V} R \cdot T = \frac{a_1}{M_1 \cdot V} \cdot R \cdot T = \\ &= \frac{16 \text{ g}}{32 \text{ g/mol} \cdot 10 \text{ l}} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 273 \text{ K} = \boxed{1,12 \text{ atm}} \end{aligned}$$

y la del nitrógeno:

$$\begin{aligned} P_{\text{N}_2} &= \frac{n_2}{V} \cdot R \cdot T = \frac{a_2}{M_2 \cdot V} \cdot R \cdot T = \\ &= \frac{56 \text{ g}}{28 \text{ g/mol} \cdot 10 \text{ l}} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 273 \text{ K} = \boxed{4,48 \text{ atm}} \end{aligned}$$

Por tanto, la presión total ejercida por la mezcla gaseosa será:

$$P = P_{\text{O}_2} + P_{\text{N}_2} = 1,12 \text{ atm} + 4,48 \text{ atm} = \boxed{5,60 \text{ atm}}$$

- b) El número de moles de oxígeno es:

$$n_1 = \frac{a_1}{M_1} = \frac{16 \text{ g}}{32 \text{ g/mol}} = 0,5 \text{ moles}$$

y el de nitrógeno:

$$n_2 = \frac{a_2}{M_2} = \frac{56 \text{ g}}{28 \text{ g/mol}} = 2 \text{ moles}$$

con lo que la fracción molar de cada gas será:

$$\chi_{\text{O}_2} = \frac{n_i}{\Sigma n_i} = \frac{0,5}{0,5 + 2} = 0,2$$

$$\chi_{\text{N}_2} = \frac{n_2}{\Sigma n_i} = \frac{2}{0,5 + 2} = 0,8$$

Hallemos la presión total de la mezcla gaseosa, aplicando la ecuación de estado de los gases perfectos:

$$P = \frac{\Sigma n_i}{V} \cdot R \cdot T = \frac{2,5 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 273 \text{ K}}{10 \text{ l}} = \boxed{5,60 \text{ atm}}$$

La presión parcial de cada gas se puede ahora calcular fácilmente:

$$P_{\text{O}_2} = \chi_{\text{O}_2} \cdot P = 0,2 \cdot 5,60 \text{ atm} = \boxed{1,12 \text{ atm}}$$

$$P_{\text{N}_2} = \chi_{\text{N}_2} \cdot P = 0,8 \cdot 5,60 \text{ atm} = \boxed{4,48 \text{ atm}}$$

- 2.32. Una botella de acero contiene 5,6 kg de nitrógeno gaseoso a 27 °C de temperatura y 4 atm de presión. Mediante un compresor se inyectan, además, en su interior 3,2 kg de oxígeno gaseoso. Hallar la presión final en el interior de la botella a la misma temperatura.

**Solución:** El volumen de la botella es:

$$V = \frac{a \cdot R \cdot T}{P \cdot M} = \frac{5\,600 \text{ g} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K}}{4 \text{ atm} \cdot 28 \text{ g/mol}} = 1\,230 \text{ l}$$

La presión parcial del oxígeno será:

$$P_{\text{O}_2} = \frac{a \cdot R \cdot T}{M \cdot V} = \frac{3\,200 \text{ g} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K}}{32 \text{ g/mol} \cdot 1\,230 \text{ l}} = 2 \text{ atm}$$

y como la del nitrógeno vale:  $P_{\text{N}_2} = 4 \text{ atm}$ , el valor de la presión total, de acuerdo con la ley de Dalton, es:

$$P = P_{\text{N}_2} + P_{\text{O}_2} = 4 \text{ atm} + 2 \text{ atm} = \boxed{6 \text{ atm}}$$

- 2.33. Se introducen en un matraz de 500 cm<sup>3</sup> de capacidad 5 gramos de yodo sólido y, a continuación, se llena con nitrógeno gaseoso a 27 °C, hasta alcanzar una presión de 740 mm de Hg. Se calienta luego hasta 350 °C, vaporizándose el yodo en su totalidad. Suponiendo que sólo se formen moléculas de I<sub>2</sub>, calcular la presión que existe al final en el interior del matraz.

**Solución:** El número de moles de nitrógeno gaseoso que introducimos en el matraz es:

$$n_{N_2} = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{740 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} \cdot 0,5 \text{ l}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K}} = 0,0198 \text{ moles } N_2$$

y el número de moles de yodo gaseoso, tras la vaporización:

$$n_{I_2} = 5 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{254 \text{ g}} = 0,0197 \text{ moles de } I_2$$

Por consiguiente, el número total de moles gaseosos existentes en el matraz es:

$$n = 0,0198 \text{ moles } N_2 + 0,0197 \text{ moles } I_2 = 0,0395 \text{ moles}$$

Aplicando la ecuación de estado de los gases perfectos, tenemos:

$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,0395 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 623 \text{ K}}{0,5 \text{ l}} = \boxed{4,03 \text{ atm}}$$

- 2.34. *Se recoge nitrógeno sobre agua, a 25 °C de temperatura y 740 mm de Hg de presión. Si el volumen total es de 16 litros, ¿cuántos gramos de nitrógeno se han recogido? (La presión parcial del vapor de agua a 25 °C es de 23,8 mm de Hg.)*

**Solución:** La presión parcial del nitrógeno es la siguiente:

$$P_{N_2} = 740 \text{ mm Hg} - 23,8 \text{ mm Hg} = 716,2 \text{ mm Hg}$$

Por tanto:

$$a = \frac{P \cdot V \cdot M}{R \cdot T} = \frac{716,2 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} \cdot 16 \text{ l} \cdot 28 \text{ g/mol}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K}} = \boxed{17,28 \text{ g } N_2}$$

- 2.35. *Tenemos 100 litros de aire a 20 °C y 780 mm de Hg de presión con una humedad relativa del 60 %. Hallar el volumen que ocupa dicho aire seco a la temperatura de 27 °C y a la presión de 740 mm de Hg. (La presión parcial del vapor de agua a 20 °C es de 17,5 mm de Hg.)*

**Solución:** Apliquemos la ecuación general de los gases perfectos, teniendo en cuenta que  $V_o = 100 \text{ l}$ ,  $T_o = 20 \text{ °C} \equiv 293 \text{ K}$  y que la presión parcial inicial del aire es igual a la presión total (780 mm Hg) menos la presión parcial correspondiente al vapor de agua ( $0,6 \cdot 17,5 \text{ mm Hg} = 10,5 \text{ mm Hg}$ ), por lo que su valor será:  $P_o = 780 \text{ mm Hg} - 10,5 \text{ mm Hg} = 769,5 \text{ mm Hg}$ . Como, además,  $P = 740 \text{ mm Hg}$  y  $T = 27 \text{ °C} \equiv 300 \text{ K}$ , resulta:

$$\frac{769,5 \text{ mm Hg} \cdot 100 \text{ l}}{293 \text{ K}} = \frac{740 \text{ mm Hg} \cdot V}{300 \text{ K}}$$

de donde:

$$V = 106,5 \text{ l}$$

- 2.36. Hallar la masa molecular aparente del aire, sabiendo que su composición en volumen es la siguiente: 78,03 % de nitrógeno, 21,00 % de oxígeno, 0,94 % de argón y 0,03 % de dióxido de carbono.

Solución:

$$M = \frac{\sum V_i \cdot M_i}{V} = \frac{78,03 \cdot 28,01 + 21,00 \cdot 32 + 0,94 \cdot 39,95 + 0,03 \cdot 44,01}{100} = 28,96$$

- 2.37. Una mezcla de gases, a la presión atmosférica, está constituida por 18 % de hidrógeno, 24 % de monóxido de carbono, 6 % de dióxido de carbono y 52 % de nitrógeno (en volumen). Determinar:

- la masa molecular aparente de la mezcla;
- la densidad de la mezcla en condiciones normales;
- las presiones parciales de cada uno de los componentes, en mm de Hg.

Solución:

a)

$$M = \frac{\sum V_i \cdot M_i}{V} = \frac{18 \cdot 2 + 24 \cdot 28 + 6 \cdot 44 + 52 \cdot 28}{100} = 24,28$$

b)

$$\rho = \frac{M}{V_{mn}} = \frac{24,28 \text{ g/mol}}{22,414 \text{ l/mol}} = 1,08 \text{ g/l}$$

c)

$$P_{H_2} = \chi_{H_2} \cdot P = \frac{V_{H_2}}{V} \cdot P = 0,18 \cdot 760 \text{ mm Hg} = 136,8 \text{ mm Hg}$$

$$P_{CO} = \chi_{CO} \cdot P = \frac{V_{CO}}{V} \cdot P = 0,24 \cdot 760 \text{ mm Hg} = 182,4 \text{ mm Hg}$$

$$P_{CO_2} = \chi_{CO_2} \cdot P = \frac{V_{CO_2}}{V} \cdot P = 0,06 \cdot 760 \text{ mm Hg} = 45,6 \text{ mm Hg}$$

$$P_{N_2} = \chi_{N_2} \cdot P = \frac{V_{N_2}}{V} \cdot P = 0,52 \cdot 760 \text{ mm Hg} = 395,2 \text{ mm Hg}$$

Compruébese cómo:  $P_{H_2} + P_{CO} + P_{CO_2} + P_{N_2} = 760 \text{ mm Hg}$ .

2.38. Un recipiente de 2 litros contiene, a 27 °C, una mezcla de gases formada por 0,8 gramos de monóxido de carbono, 1,6 gramos de dióxido de carbono y 1,4 gramos de metano. Calcular:

- el número de moles de cada gas;
- la fracción molar de cada gas;
- la presión total y la parcial de cada gas;
- la masa molecular aparente de la mezcla.

**Solución:**

a)

$$n_{\text{CO}} = \frac{0,8 \text{ g}}{28 \text{ g/mol}} = \boxed{0,0286 \text{ moles de CO}}$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{1,6 \text{ g}}{44 \text{ g/mol}} = \boxed{0,0364 \text{ moles de CO}_2}$$

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{1,4 \text{ g}}{16 \text{ g/mol}} = \boxed{0,0875 \text{ moles de CH}_4}$$

b)

$$\chi_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}}}{\Sigma n_i} = \frac{0,0286}{0,0286 + 0,0364 + 0,0875} = \frac{0,0286}{0,1525} = \boxed{0,1875}$$

$$\chi_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{\Sigma n_i} = \frac{0,0364}{0,1525} = \boxed{0,2387}$$

$$\chi_{\text{CH}_4} = \frac{n_{\text{CH}_4}}{\Sigma n_i} = \frac{0,0875}{0,1525} = \boxed{0,5738}$$

Compruébese cómo  $\chi_{\text{CO}} + \chi_{\text{CO}_2} + \chi_{\text{CH}_4} = 1$ .

- c) Hallemos la presión total de la mezcla gaseosa aplicando la ecuación de estado de los gases perfectos:

$$P = \frac{\Sigma n_i}{V} \cdot RT = \frac{0,1525 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K}}{2 \text{ l}} = \boxed{1,876 \text{ atm}}$$

La presión parcial de cada gas se puede ahora calcular fácilmente:

$$P_{\text{CO}} = \chi_{\text{CO}} \cdot P = 0,1875 \cdot 1,875 \text{ atm} = \boxed{0,352 \text{ atm}}$$

$$P_{\text{CO}_2} = \chi_{\text{CO}_2} \cdot P = 0,2387 \cdot 1,875 \text{ atm} = \boxed{0,448 \text{ atm}}$$

$$P_{\text{CH}_4} = \chi_{\text{CH}_4} \cdot P = 0,5738 \cdot 1,875 \text{ atm} = \boxed{1,076 \text{ atm}}$$

Compruébese cómo  $P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CH}_4} = P = 1,875 \text{ atm}$ .

d)

$$M = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i} = \frac{0,0286 \cdot 28 + 0,0364 \cdot 44 + 0,0875 \cdot 16}{0,1525} = \boxed{24,93}$$

- 2.39. En una mezcla gaseosa a 20 °C las presiones parciales de sus componentes son las siguientes:  $P_{H_2} = 200 \text{ mm Hg}$ ;  $P_{CO_2} = 150 \text{ mm Hg}$ ;  $P_{CH_4} = 320 \text{ mm Hg}$ ;  $P_{C_2H_4} = 100 \text{ mm Hg}$ . ¿Cuál es la presión total de la mezcla y el porcentaje, en volumen, de cada uno de sus componentes?

**Solución:** De acuerdo con la ley de Dalton, la presión total de la mezcla será igual a la suma de las presiones parciales de cada uno de los componentes:

$$P = P_{H_2} + P_{CO_2} + P_{CH_4} + P_{C_2H_4} = \\ = 200 \text{ mm Hg} + 150 \text{ mm Hg} + 320 \text{ mm Hg} + 100 \text{ mm Hg} = \boxed{770 \text{ mm Hg}}$$

El porcentaje, en volumen, de cada uno de los componentes de la mezcla es:

$$\% \text{ de } H_2 = \frac{V_{H_2}}{V} \cdot 100 = \frac{n_{H_2}}{\sum n_i} \cdot 100 = \chi_{H_2} \cdot 100 = \frac{P_{H_2}}{P} \cdot 100 = \\ = \frac{200 \text{ mm Hg}}{770 \text{ mm Hg}} \cdot 100 = \boxed{25,97 \% \text{ de } H_2}$$

$$\% \text{ de } CO_2 = \frac{V_{CO_2}}{V} \cdot 100 = \frac{n_{CO_2}}{\sum n_i} \cdot 100 = \chi_{CO_2} \cdot 100 = \frac{P_{CO_2}}{P} \cdot 100 = \\ = \frac{150 \text{ mm Hg}}{770 \text{ mm Hg}} \cdot 100 = \boxed{19,48 \% \text{ de } CO_2}$$

$$\% \text{ de } CH_4 = \frac{V_{CH_4}}{V} \cdot 100 = \frac{n_{CH_4}}{\sum n_i} \cdot 100 = \chi_{CH_4} \cdot 100 = \frac{P_{CH_4}}{P} \cdot 100 = \\ = \frac{320 \text{ mm Hg}}{770 \text{ mm Hg}} \cdot 100 = \boxed{41,56 \% \text{ de } CH_4}$$

$$\% \text{ de } C_2H_4 = \frac{V_{C_2H_4}}{V} \cdot 100 = \frac{n_{C_2H_4}}{\sum n_i} \cdot 100 = \chi_{C_2H_4} \cdot 100 = \frac{P_{C_2H_4}}{P} \cdot 100 = \\ = \frac{100 \text{ mm Hg}}{770 \text{ mm Hg}} \cdot 100 = \boxed{12,99 \% \text{ de } C_2H_4}$$

- 2.40. ¿Qué volumen mínimo de aire seco, medido a 27 °C y 1 atm, es necesario pasar a través de una sustancia que contiene 5 kg de agua, para eliminar totalmente su humedad, sin que la presión parcial del vapor de agua sobrepase su valor de saturación, que es de 26,7 mm de Hg a 27 °C?

**Solución:** 5 kg de agua vaporizados ocupan, a 27 °C de temperatura y 26,7 mm de Hg de presión, un volumen:

$$V = \frac{a \cdot R \cdot T}{M \cdot P} = \frac{5\,000 \text{ g} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K}}{18 \text{ g/mol} \cdot 26,7 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}}} =$$

$$= 194\,500 \text{ l} = 194,5 \text{ m}^3$$

Este mismo volumen, medido a la presión parcial de 733,3 mm de Hg (760 mm Hg – 26,7 mm Hg), ha de ser el que ocupe el aire seco necesario para eliminar los 5 kg de agua. Por aplicación de la ley de Boyle-Mariotte, podemos calcular el volumen que ocupa este aire a la presión de 1 atm = 760 mm Hg.

$$V = \frac{P_o \cdot V_o}{P} = \frac{733,3 \text{ mm Hg} \cdot 194,5 \text{ m}^3}{760 \text{ mm Hg}} = \boxed{187,7 \text{ m}^3 \text{ de aire seco}}$$

2.41. Calcular la energía cinética de 1 mol de oxígeno a la temperatura de 27 °C.

**Solución:**

$$E_c = \frac{3}{2} R \cdot T = \frac{3}{2} \cdot 1,9872 \frac{\text{cal}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K} = \boxed{894 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}}$$

2.42. Hallar la velocidad cuadrática media de las moléculas de oxígeno a 27 °C.

**Solución:** Como la masa molecular del oxígeno es 32, resulta:

$$v_{cm} = \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,3144 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K}}{32 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}}} = \boxed{483,6 \text{ m/s}}$$

2.43. Hallar la velocidad cuadrática media de las moléculas de cloro a la temperatura de 50 °C. ¿Qué relación existe entre esta velocidad y la de las moléculas de hidrógeno en las mismas condiciones?

**Solución:** Tomando 71 g/mol = 71 · 10<sup>-3</sup> kg/mol como masa molecular del cloro, la velocidad cuadrática media de las moléculas de este gas a 50 °C será:

$$v_{cm} = \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,3144 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 323 \text{ K}}{71 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}}} = \boxed{336,9 \text{ m/s}}$$

Para el cloro:

$$v_{Cl_2} = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M_{Cl_2}}}$$

y para el hidrógeno, en las mismas condiciones:

$$v_{H_2} = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M_{H_2}}}$$

Dividiendo entre sí ambas expresiones, tenemos:

$$\frac{v_{Cl_2}}{v_{H_2}} = \frac{\sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M_{Cl_2}}}}{\sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M_{H_2}}}} = \sqrt{\frac{M_{H_2}}{M_{Cl_2}}} = \sqrt{\frac{2}{71}} = \boxed{0,168}$$

- 2.44. Hallar la velocidad cuadrática media de las moléculas de hexafluoruro de uranio a 273 K, 300 K y 600 K.

**Solución:** La velocidad cuadrática media de las moléculas de un gas viene dada por:

$$v_{cm} = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M}}$$

Considerando como masa molecular del hexafluoruro de uranio, el valor  $M = 352 \text{ g/mol} = 352 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$ , tenemos:

$$\text{A } 273 \text{ K: } v_{cm} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,3144 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 273 \text{ K}}{352 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}}} = \boxed{139 \text{ m/s}}$$

$$\text{A } 300 \text{ K: } v_{cm} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,3144 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K}}{352 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}}} = \boxed{145,8 \text{ m/s}}$$

$$\text{A } 600 \text{ K: } v_{cm} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,3144 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 600 \text{ K}}{352 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}}} = \boxed{206,2 \text{ m/s}}$$

- 2.45. Hallar la densidad de un gas que está sometido a la presión de  $1,5 \cdot 10^6$  barias, sabiendo que la velocidad cuadrática media de sus moléculas es 328 m/s.

**Solución:** De acuerdo con la ecuación de Clapeyron, la densidad de un gas viene dada por:

$$\rho = \frac{P \cdot M}{R \cdot T} \quad [1]$$

Por otra parte, la velocidad cuadrática media de las moléculas del gas se puede expresar mediante la ecuación:

$$v_{cm} = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M}} \quad [2]$$

Eliminando M entre las ecuaciones [1] y [2], obtenemos:

$$\rho = \frac{3 P}{v_{cm}^2} = \frac{3 \cdot 1,5 \cdot 10^6 \text{ barias} \cdot \frac{10^{-1} \text{ Pa}}{1 \text{ baria}}}{(328 \text{ m/s})^2} = 4,18 \text{ kg/m}^3 = \boxed{4,18 \text{ g/l}}$$

2.46. Tenemos 2 litros de gas hidrógeno a 1 atmósfera de presión y 300 K de temperatura. Explicar qué le sucederá a la masa del gas, densidad, temperatura, presión, número de moléculas, velocidad y fuerza de cada choque contra las paredes, si:

- el volumen se reduce a 0,5 litros, a temperatura constante;
- la temperatura aumenta a 500 K;
- todo el hidrógeno se convierte en vapor de agua, permaneciendo constantes el volumen y la temperatura;
- mediante una descarga eléctrica todas las moléculas se convierten en átomos.

**Solución:** Recogeremos la solución de estas cuestiones en la tabla adjunta:

	Solución a	Solución b	Solución c	Solución d
masa del gas	no varía	no varía	aumenta	no varía
densidad	aumenta	disminuye	aumenta	no varía
temperatura	no varía	aumenta	no varía	aumenta
presión	aumenta	aumenta	no varía	generalmente aumenta
número de moléculas	no varía	no varía	no varía	se convierten en átomos
velocidad de las moléculas	no varía	aumenta	disminuye	no existen moléculas
fuerza de cada choque contra las paredes	aumenta	aumenta	aumenta	no varía sensiblemente

2.47. ¿A qué temperatura en las moléculas de nitrógeno tendrá el valor de 500 m/s:

- ... la velocidad cuadrática media?
- ... la velocidad media?
- ... la velocidad más probable?

**Solución:**

a) Como  $v_{cm} = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M}}$ :

$$T = \frac{M \cdot v_{cm}^2}{3 R} = \frac{28 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol} \cdot (500 \text{ m/s})^2}{3 \cdot 8,3144 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}} = \boxed{280,6 \text{ K}}$$

$$b) \text{ Como } \bar{v} = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi M}}$$

$$T = \frac{\pi \cdot M \cdot \bar{v}^2}{8 R} = \frac{\pi \cdot 28 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol} \cdot (500 \text{ m/s})^2}{8 \cdot 8,3144 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}} = \boxed{330,6 \text{ K}}$$

$$c) \text{ Ya que } v_p = \sqrt{\frac{2 \cdot R \cdot T}{M}}$$

$$T = \frac{M \cdot v_p^2}{2 R} = \frac{28 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol} \cdot (500 \text{ m/s})^2}{2 \cdot 8,3144 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}} = \boxed{421 \text{ K}}$$

- 2.48. *Un litro de cierto gas tardó 20 minutos en atravesar una pared porosa. Hallar su masa molecular y su densidad en condiciones normales, sabiendo que 3 litros de oxígeno invierten 40 minutos en atravesar la misma pared.*

**Solución:** De acuerdo con la ley de Graham de la difusión:

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

$$\frac{\frac{1 \text{ l}}{20 \text{ min}}}{\frac{3 \text{ l}}{40 \text{ min}}} = \sqrt{\frac{32}{M_1}}$$

de donde:

$$\boxed{M_1 = 72}$$

Por otra parte, como  $\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}}$ , teniendo en cuenta que la densidad del oxígeno en condiciones normales es:  $\rho_2 = \frac{32 \text{ g/mol}}{22,414 \text{ moles/l}} = 1,43 \text{ g/l}$ , resulta:

$$\rho_1 = \rho_2 \cdot \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^2 = 1,43 \text{ g/l} \cdot \left(\frac{3 \text{ l}/40 \text{ min}}{1 \text{ l}/20 \text{ min}}\right)^2 = \boxed{3,22 \text{ g/l}}$$

- 2.49. *La densidad relativa del oxígeno respecto al amoníaco es 1,88. Sabiendo que 20 cm<sup>3</sup> de oxígeno emplean 5 minutos en atravesar un determinado tabique poroso, calcular el tiempo que tardarán en atravesarlo 35 cm<sup>3</sup> de amoníaco.*

**Solución:** Como la velocidad de difusión del oxígeno es  $\frac{20 \text{ cm}^3}{5 \text{ min}} = \frac{4 \text{ cm}^3}{\text{minuto}}$ , aplicando la ley de Graham, tenemos:

$$\frac{v_{\text{NH}_3}}{v_{\text{O}_2}} = \sqrt{\frac{\rho_{\text{O}_2}}{\rho_{\text{NH}_3}}} = \sqrt{\rho_{\text{O}_2/\text{NH}_3}} = \sqrt{1,88}$$

de donde:

$$v_{\text{NH}_3} = 5,48 \text{ cm}^3/\text{min}$$

Por tanto, el tiempo pedido será:

$$t = \frac{35 \text{ cm}^3}{5,48 \text{ cm}^3/\text{min}} = \boxed{6,38 \text{ min}}$$

- 2.50. Una sala de teatro consta de 30 filas de butacas. Si en la primera se suelta gas hilarante ( $\text{N}_2\text{O}$ ) y, simultáneamente, en la última, gas lacrimógeno ( $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br O}$ ), ¿en qué fila comenzarán los espectadores a reír y llorar al mismo tiempo?

**Solución:** La masa molecular del  $\text{N}_2\text{O}$  es  $M_1 = 44$ , y la del  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br O}$ ,  $M_2 = 179$ . Por tanto:

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} = \sqrt{\frac{179}{44}} = 2,017$$

Podemos plantear, por tanto, el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\frac{s_1}{s_2} = \frac{v_1 \cdot t}{v_2 \cdot t} = 2,017 \quad [1]$$

$$s_1 + s_2 = 29 \quad [2]$$

(ya que entre 30 filas de butacas hay 29 espacios)

Resolviendo este sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, se obtiene:  $s_1 = 19,4$ ;  $s_2 = 9,6$ , resultado que corresponde, aproximadamente, a la **fila de butacas número 20**.

- 2.51. La densidad de vapor del azufre con respecto al aire es 6,63 a  $500^\circ\text{C}$  y 2,2 entre  $1\ 000$  y  $1\ 160^\circ\text{C}$ . ¿Cuántos átomos contiene la molécula de azufre en ambas condiciones?

**Solución:** La masa molecular aparente del aire es 28,96. Por tanto, la masa molecular del vapor de azufre a  $500^\circ\text{C}$  es:

$$M = 6,63 \cdot 28,96 = 192$$

y entre  $1\ 000$  y  $1\ 160^\circ\text{C}$ :

$$M = 2,2 \cdot 28,96 = 63,7$$

Ambos valores corresponden, respectivamente, al séxtuplo y al doble de la masa atómica del azufre. Por consiguiente:

**A  $500^\circ\text{C}$  la molécula de azufre contiene 6 átomos; y, entre  $1\ 000$  y  $1\ 160^\circ\text{C}$ , 2 átomos.**

2.52. *Escribir la ecuación de van der Waals para n moles.*

**Solución:** Como el volumen ocupado por  $n$  moles de un gas es  $n$  veces mayor que el volumen molar ( $V = n \cdot V_m$ ), sustituyendo en la ecuación de van der Waals:

$$\left( P + \frac{a}{V_m^2} \right) \cdot (V_m - b) = RT$$

se obtiene:

$$\boxed{\left( P + \frac{a \cdot n^2}{V^2} \right) \cdot (V - nb) = nRT}$$

2.53. *Se ha determinado experimentalmente que cuando 1 mol de dióxido de carbono ocupa un volumen de 0,381 litros, a 40 °C, la presión a la que se encuentra sometido es de 50 atm. Calcular dicha presión de forma teórica:*

- a) *aplicando la ecuación de estado de los gases perfectos;*
- b) *mediante la ecuación de van der Waals.*

**Solución:**

- a) Considerando el gas como ideal:

$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 313 \text{ K}}{0,381 \text{ l}} = \boxed{67,4 \text{ atm}}$$

- b) Aplicando la ecuación de van der Waals:

$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - b) = R \cdot T$$

y teniendo en cuenta que, para el dióxido de carbono:

$$a = 3,592 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}^2}{\text{mol}^2}; \quad b = 0,0428 \text{ l/mol}$$

resulta:

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V^2} = \frac{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 313 \text{ K}}{(0,381 - 0,0428) \frac{\text{l}}{\text{mol}}} - \frac{3,592 \frac{\text{l}^2}{\text{mol}^2}}{\left(0,381 \frac{\text{l}}{\text{mol}}\right)^2} = \boxed{51,15 \text{ atm}}$$

Nótese cómo mediante la ecuación de van der Waals hemos obtenido un valor mucho más próximo al real.

- 2.54. La densidad del amoníaco respecto al hidrógeno es igual a 8,4477. Hallar la masa molecular del amoníaco, sabiendo que la del hidrógeno es 2,016.

**Solución:**  $M_{(\text{NH}_3)} = M_{(\text{H}_2)} \cdot \rho_{(\text{NH}_3/\text{H}_2)} = 2,016 \cdot 8,4477 = \boxed{17,031}$

- 2.55. Hallar la masa molecular de la acetona (propanona), sabiendo que al aplicar el método de Dumas se han obtenido los datos siguientes:

Peso del matraz con aire .....	16,446 g
Peso del matraz con vapor de acetona .....	16,498 g
Peso del matraz con agua .....	90,712 g
Temperatura ambiente .....	20 °C
Temperatura del baño de agua .....	95 °C
Presión atmosférica .....	738 mm Hg
Densidad del aire en las condiciones del laboratorio .....	1,174 g/l
Densidad del agua a 20 °C .....	0,9982 g/cm <sup>3</sup>

(Considérese que el volumen del matraz no varía al pasar de 95 °C a la temperatura ambiente.)

**Solución:** El volumen del matraz es:

$$V = \frac{90,712 \text{ g} - 16,446 \text{ g}}{0,9982 \text{ g/cm}^3} = 74,4 \text{ cm}^3 = 0,0744 \text{ l}$$

La masa del aire contenido en el matraz es:  $a' = 0,0744 \text{ l} \cdot 1,174 \text{ g/l} = 0,0873 \text{ g}$ , y la del matraz vacío:  $a'' = 16,446 \text{ g} - 0,0873 \text{ g} = 16,359 \text{ g}$ .

Por consiguiente la masa del vapor de acetona contenido dentro del matraz es:  $a = 16,498 \text{ g} - 16,359 \text{ g} = 0,139 \text{ g}$ .

Aplicando la ecuación de estado de los gases perfectos, tenemos:

$$M = \frac{a \cdot R \cdot T}{P \cdot V} = \frac{0,139 \text{ g} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 368 \text{ K}}{738 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} \cdot 0,0744 \text{ l}} = 58,06 \text{ g/mol}$$

**La masa molecular de la acetona será 58,06.**

- 2.56. Al determinar la masa molecular del cloroformo (CHCl<sub>3</sub>) mediante el método de Víctor Meyer, se han obtenido los siguientes datos:

Masa de cloroformo .....	0,276 g
Volumen de aire desplazado recogido sobre agua a 20 °C y 740 mm Hg de presión .....	58,5 cm <sup>3</sup>
Presión de vapor del agua a 20 °C .....	17,5 mm Hg

Hallar la masa molecular del cloroformo.

**Solución:** Aplicando la ecuación de estado de los gases perfectos, tenemos:

$$M = \frac{a \cdot R \cdot T}{P \cdot V} = \frac{0,276 \text{ g} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 293 \text{ K}}{(740 - 17,5) \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} \cdot 0,0585 \text{ l}} = 119,2 \text{ g/mol}$$

**La masa molecular del cloroformo es 119,2.**

- 2.57. A 0 °C y a las presiones de 0,5 atm y 0,25 atm las densidades del bromuro de hidrógeno son, respectivamente, 1,8136 g/l y 0,90465 g/l. Determinar la masa molecular del bromuro de hidrógeno, empleando el método de las densidades límites.

**Solución:** Para  $P = 0,5 \text{ atm}$ ,  $\frac{\rho}{P} = 3,6272 \frac{\text{g}}{\text{l} \cdot \text{atm}}$ , mientras que para  $P = 0,25 \text{ atm}$ ,  $\frac{\rho}{P} = 3,6186 \frac{\text{g}}{\text{l} \cdot \text{atm}}$ . Al disminuir la presión de 0,5 atm a 0,25 atm la relación  $\frac{\rho}{P}$  disminuye en 0,0086 ( $= 3,6272 - 3,6186$ ). Suponiendo que la variación sea lineal, para  $P = 0$  la relación  $\left(\frac{\rho}{P}\right)_0$  valdrá  $3,6186 - 0,0086 = 3,6100 \text{ g/l}$ .

Por tanto:

$$M = \left(\frac{\rho}{P}\right)_0 \cdot R \cdot T = 3,6100 \text{ g/l} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 273 \text{ K} = 80,8 \text{ g/mol}$$

**La masa molecular del bromuro de hidrógeno es 80,8.**

- 2.58. ¿En qué se diferencian los gases de los sólidos y líquidos?

**Solución:** En el estado gaseoso las fuerzas de cohesión molecular son prácticamente nulas, por lo que la libertad molecular es muy grande. El movimiento de las moléculas se realiza en todas las direcciones y sentidos (desorden total), lo que permite al gas adaptarse a la forma y al volumen del recipiente que lo contiene.

- 2.59. Dados los siguientes cuerpos: hierro, cuarzo, grafito, papel y plexiglás, dígame cuáles son sólidos verdaderos y por qué. ¿Es correcto llamar «cristales» a los vidrios de las ventanas?

**Solución:** Tienen carácter de sólidos verdaderos el hierro, el cuarzo y el grafito, puesto que poseen estructura cristalina. El papel ya no posee estructura cristalina, y el plexiglás tampoco, si bien este último puede presentar zonas de ordenación molecular llamadas cristalitas: se consideran como sólidos amorfos.

El vidrio propiamente no es un sólido verdadero porque no posee estructura cristalina; pero, como ofrece relativas dudas el considerarlo como líquido, se dice que constituye un estado particular de agregación, llamado **estado vítreo**.

2.60. *Citar cinco ejemplos de sólidos cristalizados y otros dos de sólidos cristalinos.*

**Solución:** Sólidos cristalizados: cuarzo, sulfato de cobre (II), diamante, grafito, fluorita, aragonito, sal común... (la mayoría de los minerales). Sólidos cristalinos: la mayoría de los metales.

2.61. *¿Qué diferencia existe entre homogeneidad e isotropía? Pon ejemplos de cuerpos o sistemas que sean homogéneos y de otros que sean isotrópos.*

**Solución:** Un cuerpo o sistema es homogéneo cuando todas sus partes poseen las mismas propiedades físicas; es decir, cuando está constituido por una sola fase. En cambio, un cuerpo o sistema es isotrópo cuando sus propiedades (resistencia mecánica, conductividad eléctrica, índice de refracción, etc.) son constantes a lo largo de cualquier dirección. Son cuerpos homogéneos una disolución no saturada de azúcar en agua, el cuarzo, una mezcla de oxígeno y nitrógeno, etc. La galena, el diamante o una disolución de cloruro de potasio en agua son ejemplos de cuerpos isotrópos.

2.62. *¿Por qué se cortan las barras de hielo ejerciendo presión con un hilo de alambre?*

**Solución:** Porque un aumento de presión favorece la fusión del hielo, al contrario de lo que les sucede a las restantes sustancias.

2.63. *¿Por qué se riegan las calles en verano?*

**Solución:** El agua del riego, al evaporarse, absorbe una gran cantidad de calor procedente del ambiente, con lo que la temperatura de éste disminuye.

2.64. *¿Qué líquido tiene menor punto de ebullición: uno fijo o uno volátil? ¿Por qué?*

**Solución:** Los líquidos volátiles tienen mayor presión de vapor que los fijos, y, por ello, requieren una menor temperatura para conseguir que esta presión de vapor iguale a la presión atmosférica. Como, precisamente, esta temperatura es a la que el líquido hierve, el punto de ebullición de los líquidos volátiles será menor que el de los fijos.

2.65. *¿Cuál es el fundamento de las autoclaves y de las ollas a presión?*

**Solución:** Al aumentar la presión, la temperatura de ebullición del agua también aumenta, y de esta forma, al superar los 100 °C, se consigue una esterilización de los objetos introducidos en las autoclaves, o una mejor y más rápida cocción de los alimentos en el interior de las ollas a presión.

2.66. *¿Por qué se tiende la ropa para secar? ¿Por qué seca antes los días de verano en que haga viento?*

**Solución:** Al tender la ropa aumenta la superficie expuesta al aire, con lo que la velocidad de evaporación se hace mayor. Por otra parte, los días de verano en que haga viento la ropa seca antes, ya que la evaporación se encuentra favorecida por un aumento de la temperatura, así como también por la renovación del aire, que hace que la ropa esté siempre en contacto con aire seco, exento de humedad.

- 2.67. *¿Por qué es necesario, en invierno, añadir anticongelante al agua de refrigeración de los coches? ¿Qué propiedades químicas serán aconsejables para estas sustancias?*

**Solución:** Para disminuir la temperatura de congelación del agua por debajo de  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  y evitar, de este modo, su solidificación en el interior de los radiadores. Las sustancias empleadas como anticongelantes han de tener pequeña masa molecular.

- 2.68. *¿Es posible cocer fácilmente un huevo en la cumbre del Everest?*

**Solución:** No, puesto que la temperatura de cocción de los huevos es del orden de los  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y si se pone a cocer en agua, como ésta en el Everest hierve a menor temperatura debido a la baja presión existente, y mientras hierve se mantiene constante la temperatura, resulta lenta y difícil la cocción del huevo. Sin embargo, ésta puede realizarse fácilmente en el interior de una olla exprés.

- 2.69. *¿Es posible que el agua hierva a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ? Explica tu contestación y describe una experiencia que lo demuestre. ¿Y que hierva a  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ ? Razona la respuesta.*

**Solución:** Un líquido hierve cuando su presión de vapor iguala la presión exterior. Si ésta disminuye, la temperatura de ebullición del líquido disminuye; si aumenta, la temperatura de ebullición del líquido es más alta.

Para hervir agua a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  es preciso que disminuya la presión exterior. Por ejemplo: en la cumbre del Mont Blanc, cuya altura aproximada es de  $4\ 810\text{ m}$ , y donde la presión exterior es del orden de los  $415\text{ mm de Hg}$ , el agua hierve a unos  $84\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Para hervir agua a  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$  es necesario aumentar la presión exterior. Este es el fundamento de las autoclaves y de las ollas a presión, u «ollas exprés».

- 2.70. *¿Por qué la curva de vaporización de un líquido termina en el punto crítico? ¿Cuánto vale en dicho punto el calor de vaporización?*

**Solución:** Porque a temperaturas superiores a la crítica no se pueden verificar los cambios de estado líquido-gas y gas-líquido. El calor de vaporización en el punto crítico es nulo, ya que en ese punto no existen diferencias entre el estado líquido y el gaseoso, y el paso de uno a otro estado se puede verificar sin intercambio alguno de calor.

### 3. DISOLUCIONES

#### FORMULARIO-RESUMEN

Las disoluciones son mezclas homogéneas resultantes de la interposición de átomos, moléculas o iones de dos o más sustancias, denominadas componentes, las cuales intervienen en proporciones variables.

#### FORMAS DE EXPRESAR LA CONCENTRACIÓN DE LAS DISOLUCIONES

EN UNIDADES FÍSICAS	Gramos de soluto por cada 100 g de disolvente = $\frac{\text{g soluto}}{\text{g disolvente}} \cdot 100$
	Concentración centesimal (gramos de soluto por cada 100 g de disolución): $\% = \frac{\text{g soluto}}{\text{g soluto} + \text{g disolvente}} \cdot 100$
	Gramos por litro de disolvente = $\frac{\text{g soluto}}{\text{l de disolvente}}$
	Gramos por litro de disolución = $\frac{\text{g soluto}}{\text{l de disolución}}$
EN UNIDADES QUÍMICAS	Normalidad, N (número de equivalentes-gramo de soluto contenidos en 1 litro de disolución): $N = \frac{\text{N.º equivalentes de soluto}}{\text{N.º litros de disolución}} = \frac{a \cdot \text{val} \cdot 1\,000}{M \cdot V}$
	Molaridad, M (número de moles de soluto contenidos en 1 litro de disolución): $M = \frac{\text{N.º moles de soluto}}{\text{N.º litros de disolución}} = \frac{a \cdot 1\,000}{M \cdot V}$ (a = gramos de soluto; val = valencia de soluto; M = masa molecular del soluto; V = volumen (en cm <sup>3</sup> ) de la disolución).

$$V \cdot N = n.^{\circ} \text{ de equivalentes}$$

$$\text{Normalidad} = \text{Molaridad} \cdot \text{valencia}$$

(V = volumen de la disolución expresado en litros; N = normalidad).

**Molalidad, m** (número de moles de soluto contenidos en 1 kg de disolvente):

$$m = \frac{\text{N.}^{\circ} \text{ moles de soluto}}{\text{N.}^{\circ} \text{ kg de disolvente}} = \frac{a \cdot 1000}{M \cdot m'}$$

(a = gramos de soluto; M = masa molecular del soluto; m' = gramos de disolvente).

**Fracción molar,  $\chi$**  (número de moles de cada sustancia disuelta dividido entre el número total de moles presentes en la disolución):

$$\chi = \frac{\text{N.}^{\circ} \text{ moles de cada componente}}{\text{N.}^{\circ} \text{ total de moles}}$$

**PROPIEDADES COLIGATIVAS DE LAS DISOLUCIONES**

**Disminución de la presión de vapor. Ley de Henry:**

$$\frac{P_o - P}{P_o} = \chi_{\text{sol}} ; P = P_o \cdot \chi_d$$

- $P_o$  = presión de vapor del disolvente puro
- P = presión de vapor de la disolución
- $\chi_{\text{sol}}$  = fracción molar del soluto
- $\chi_d$  = fracción molar del disolvente

**Descenso crioscópico y aumento ebulloscópico. Leyes de Raoult:**

$$\Delta t = K \cdot m = K \cdot \frac{a}{M}$$

$$M = K \cdot \frac{a}{\Delta t}$$

- $\Delta t$  = aumento ebulloscópico o descenso crioscópico
- K = constante molal de los puntos de ebullición o congelación
- m = molalidad de la disolución
- a = g de soluto por kg de disolvente
- M = masa molecular del soluto

**Presión osmótica. Ecuación de van't Hoff:**

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

$$\pi = c \cdot R \cdot T$$

$$\pi \cdot V = \frac{a}{M} R \cdot T$$

- $\pi$  = presión osmótica de la disolución (en atm)
- V = volumen de la disolución (en litros)
- n = número de moles de soluto
- a = masa de soluto (en gramos)
- M = masa molecular del soluto
- T = temperatura absoluta
- c = concentración molar del soluto
- R = 0,082 atm · l/K · mol

**Factor i de van't Hoff:**

$$i = \frac{\text{Valor propiedad coligativa compuesto iónico}}{\text{Valor propiedad coligativa compuesto covalente ideal}}$$

**DISOLUCIONES LÍQUIDO-LÍQUIDO**

$$P_t = P_a + P_b$$

$$P_a = P_{a(o)} \cdot \chi_a$$

$$P_b = P_{b(o)} \cdot \chi_b$$

$$P_a = P_t \cdot \chi_a^{\text{vapor}}$$

$$P_b = P_t \cdot \chi_b^{\text{vapor}}$$

$P_t$  = presión de vapor de la disolución

$P_a$  y  $P_b$  = presiones de vapor parciales correspondientes a cada componente

$P_{a(o)}$  y  $P_{b(o)}$  = presiones de vapor de cada uno de los componentes puros

$\chi_a$  y  $\chi_b$  = fracciones molares de cada componente en la fase líquida

$\chi_a^{\text{vapor}}$  y  $\chi_b^{\text{vapor}}$  = fracciones molares de cada componente en la fase de vapor

**Ley de distribución o de reparto:**

$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{S_2}{S_1} = k \quad (k = \text{coeficiente de reparto})$$

**Extracción:**

$$P_1 = P \cdot \frac{V_1}{V_1 + kV_2}$$

$P$  = número de gramos de soluto disuelto inicialmente en el disolvente 1

$V_1$  = volumen del disolvente 1

$V_2$  = volumen del disolvente 2, no miscible con el 1

$P_1$  = peso de sustancia que queda en el disolvente 1, una vez efectuada la primera extracción

Para  $n$  extracciones:

$$P_{1(n)} = P \cdot \left( \frac{V_1}{V_1 + kV_2} \right)^n$$

Si  $V_1$  y  $V_2$  son iguales:

$$P_{1(n)} = P \cdot \left( \frac{1}{1 + k} \right)^n$$

**DISOLUCIONES DE GASES EN LÍQUIDOS****Ley de Henry:**

$$S = k \cdot P$$

### 3. DISOLUCIONES

- 3.1. *Una disolución saturada, ¿puede ser al mismo tiempo diluida? Una disolución concentrada, ¿es siempre saturada?*

**Solución:** Una disolución saturada es diluida cuando la solubilidad del soluto es muy pequeña.

Una disolución concentrada puede no ser saturada. Eso sucede cuando la sustancia disuelta es muy soluble.

- 3.2. (\*) *En relación con el tema de las disoluciones, indicar razonadamente si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas.*

- A igualdad de masas añadidas, cuanto menor es la masa molecular de un anticongelante, mejor es la protección que suministra al agua del radiador de un coche.*
- Aunque en una disolución acuosa de ácido sulfúrico,  $N > M$ , en disoluciones muy diluidas no se comete apenas error al tomar un concepto por otro.*
- Molaridad, tanto por ciento en peso y densidad son conceptos relacionados entre sí; basta conocer dos de ellos para que el tercero quede automáticamente determinado.*

**Solución:**

- El descenso crioscópico es proporcional a la molalidad de la disolución, y como ésta, a igualdad de masa, es inversamente proporcional a la masa molecular del soluto, cuanto menor sea esta masa molecular mayor será la disminución en el punto de solidificación de la solución, con lo que la frase citada es **correcta**.
- En el caso del ácido sulfúrico la normalidad de la disolución siempre es el doble de la molaridad, con independencia de que la disolución sea muy diluida o no. En consecuencia, el error relativo cometido al tomar un concepto por otro es siempre el mismo, por lo que la afirmación mencionada es **falsa**.
- La molaridad, el tanto por ciento en peso y la densidad de una disolución están **relacionadas** mediante la expresión:

$$M = \frac{\% \cdot \rho \cdot 10}{\text{masa molecular soluto}}$$

( $M$  = molaridad de la disolución;  $\%$  = tanto por ciento en peso;  $\rho$  = densidad de la disolución, en  $\text{g/cm}^3$ ).

Por tanto, conociendo dos de estos tres conceptos, **el tercero queda automáticamente determinado**, siempre que se conozca la naturaleza del soluto o su masa molecular.

- 3.3. Dibujar, aproximadamente, la curva de solubilidad de una sustancia muy soluble en caliente y poco soluble en frío.

**Solución:** La curva pedida se representa de forma aproximada en la figura 3.1.

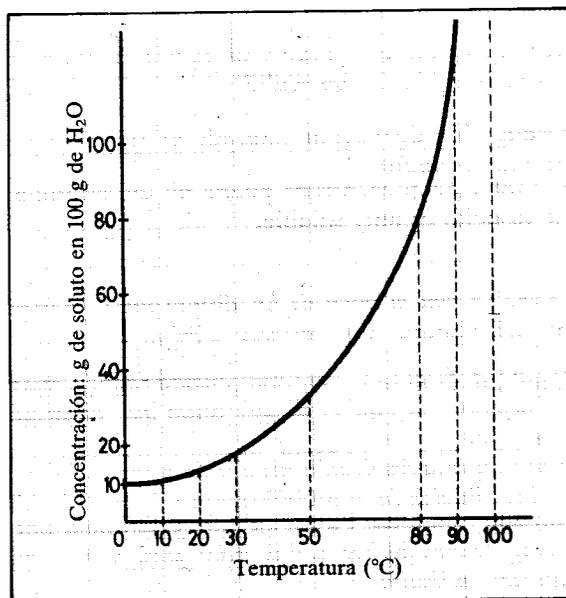


Fig. 3.1

- 3.4. En un proceso de laboratorio se manda preparar una disolución de etanol en agua con una concentración centesimal del 20 %. El alumno entiende que debe disolver 20 g de etanol en 100 g de agua. ¿Cuál es el error cometido?

**Solución:** La concentración centesimal de la disolución preparada es:

$$\% = \frac{20 \text{ g de soluto}}{120 \text{ g de disolución}} \cdot 100 = 16,67 \%$$

siendo el error relativo cometido:

$$E_r = \frac{E_a}{V_r} \cdot 100 = \frac{3,33}{20} \cdot 100 = \boxed{16,65 \% \text{ (por defecto)}}$$

- 3.5. Se disuelven 10 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (densidad: 1,8 g/cm<sup>3</sup>) en 250 cm<sup>3</sup> de agua. Calcular la concentración de la disolución:
- en g/litro disolvente;
  - en g/litro disolución.

**Solución:** Calcularemos, en primer lugar, los gramos de ácido sulfúrico que se disuelven:

$$a = 10 \text{ cm}^3 \cdot 1,8 \text{ g/cm}^3 = 18 \text{ g}$$

El volumen de soluto es  $10 \text{ cm}^3 = 0,01 \text{ litros}$ , y el volumen de la disolución:  $10 \text{ cm}^3 + 250 \text{ cm}^3 = 260 \text{ cm}^3 = 0,26 \text{ litros}$ .

Por consiguiente:

a)

$$\frac{18 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{0,250 \text{ l disolvente}} = \boxed{72 \text{ g/litro disolvente}}$$

b)

$$\frac{18 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{0,260 \text{ l disolución}} = \boxed{69,23 \text{ g/litro disolución}}$$

- 3.6. *Cada vez con más frecuencia se viene observando la buena costumbre de indicar la graduación del vino en la etiqueta de su envase, práctica que debiera ser obligatoria con el fin de que el consumidor pueda, de antemano, determinar el líquido de su ingesta saludable.*

*La concentración de etanol en las diversas bebidas alcohólicas se reconoce por su graduación. Un grado de alcohol corresponde a un mililitro de alcohol puro por cada 100 mililitros de vino.*

*Si la densidad del etanol es  $0,8 \text{ g/cm}^3$ , ¿qué concentración de alcohol, expresada en g/l, tiene un vino cuya graduación es del 12 %?*

**Solución:**

$$\frac{12 \text{ ml etanol}}{100 \text{ ml vino}} \cdot \frac{1 \text{ 000 ml vino}}{1 \text{ l vino}} \cdot \frac{0,8 \text{ g etanol}}{1 \text{ ml etanol}} = \boxed{96 \frac{\text{g etanol}}{\text{l vino}}}$$

- 3.7. *Se disuelven 4,9 g de ácido sulfúrico en agua hasta completar  $200 \text{ cm}^3$  de disolución. Deducir la normalidad de dicha disolución ( $S = 32$ ,  $O = 16$  y  $H = 1$ ).*

**Solución:** La masa molecular del ácido sulfúrico es:  $M = 98$ , y su peso equivalente:

$$P_{\text{eq}} = \frac{98}{2} = 49$$

Por lo tanto:

$$N = \frac{4,9 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{49 \text{ g H}_2\text{SO}_4}}{200 \text{ cm}^3 \text{ disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1 \text{ 000 cm}^3 \text{ disolución}}} = \frac{0,1 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{0,2 \text{ l disolución}} = \boxed{0,5 \text{ N}}$$

- 3.8. *¿Qué cantidad de hidróxido de sodio hay en  $400 \text{ cm}^3$  de una disolución 2 N de dicha sustancia? ( $\text{Na} = 23$ ,  $\text{O} = 16$  y  $\text{H} = 1$ ).*

**Solución:** La masa molecular del hidróxido de sodio es  $M = 40$ , y su peso equivalente:

$$P_{eq} = \frac{40}{1} = 40$$

Por tanto, el número de equivalentes-gramo de hidróxido de sodio contenidos en los  $400 \text{ cm}^3$  de disolución será:

$$\begin{aligned} \text{n.º de equivalentes-gramo de NaOH} &= V \cdot N = \\ &= 0,4 \text{ litros disolución} \cdot \frac{2 \text{ eq-g de NaOH}}{1 \text{ l disolución}} = 0,8 \text{ eq-g de NaOH} \end{aligned}$$

y la masa de dicha sustancia:

$$m = 0,8 \text{ eq-g NaOH} \cdot \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ eq-g NaOH}} = \boxed{32 \text{ g de NaOH}}$$

También se puede resolver el problema, en una sola etapa, de la forma siguiente:

$$\begin{aligned} m &= 400 \text{ cm}^3 \text{ disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \\ &\cdot \frac{2 \text{ eq-g NaOH}}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ eq-g NaOH}} = \boxed{32 \text{ g de NaOH}} \end{aligned}$$

**3.9.** Se disuelven 6,3 gramos de  $\text{HNO}_3$  en agua hasta completar 1 litro de disolución.

a) Calcúlese la normalidad.

De dicha disolución se toman  $200 \text{ cm}^3$  y se les añade más agua hasta completar medio litro.

b) Deducir la normalidad de esta nueva disolución ( $N = 14$ ,  $O = 16$  y  $H = 1$ ).

**Solución:**

a) Como el peso equivalente del  $\text{HNO}_3$  es 63, la normalidad de la disolución inicial será:

$$N = \frac{6,3 \text{ g HNO}_3 \cdot \frac{1 \text{ eq-g HNO}_3}{63 \text{ g HNO}_3}}{1 \text{ l disolución}} = \boxed{0,1 \text{ N}}$$

b) El número de equivalentes-gramo de  $\text{HNO}_3$  presentes en  $200 \text{ cm}^3$  de disolución  $0,1 \text{ N}$  es:

$$\begin{aligned} \text{n.º de eq-g} &= 200 \text{ cm}^3 \text{ disolución} \cdot \frac{1 \text{ litro disolución}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \\ &\cdot \frac{0,1 \text{ eq-g HNO}_3}{1 \text{ l disolución}} = 0,02 \text{ eq-g HNO}_3 \end{aligned}$$

y la nueva normalidad:

$$N = \frac{0,02 \text{ eq-g HNO}_3}{0,5 \text{ litros disolución}} = \boxed{0,04 \text{ N}}$$

- 3.10. Se prepara una disolución en un matraz aforado de 200 cm<sup>3</sup>. Como disolvente se utilizó agua y como soluto 5 gramos de sulfato de sodio, enrasando el matraz hasta el aforo exactamente.

Deducir la normalidad y la molaridad (Na = 23, S = 32, O = 16 y H = 1).

**Solución:** La masa molecular del sulfato de sodio es 142 y su peso equivalente,  $\frac{142}{2} = 71$ . Por tanto:

$$N = \frac{5 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1 \text{ eq-g Na}_2\text{SO}_4}{71 \text{ g Na}_2\text{SO}_4}}{200 \text{ cm}^3 \text{ disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ disolución}}} = \boxed{0,352 \text{ N}}$$

$$M = \frac{5 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4}{142 \text{ g Na}_2\text{SO}_4}}{200 \text{ cm}^3 \text{ disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ disolución}}} = \boxed{0,176 \text{ M}}$$

Efectivamente:  $0,352 = 0,176 \cdot 2$ ; ( $N = M \cdot \text{val}$ ).

- 3.11. (\*) Se disuelven 20 g de ácido sulfúrico puro en 0,1 litros de agua y la disolución alcanza un volumen de 0,111 litros.

- Calcular la concentración de esta disolución en tanto por ciento en peso.
- Calcular su molaridad.
- Hallar la normalidad.

**Solución:**

a)

$$\% \text{ en peso} = \frac{20 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{20 \text{ g H}_2\text{SO}_4 + 100 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot 100 = \boxed{16,67 \%}$$

b)

$$M = \frac{20 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{0,111 \text{ l disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4} =$$
$$= 1,84 \frac{\text{moles H}_2\text{SO}_4}{\text{l disolución}} = \boxed{1,84 \text{ M}}$$

c)

$$N = 1,84 \frac{\text{moles H}_2\text{SO}_4}{\text{l disolución}} \cdot \frac{2 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 3,68 \frac{\text{eq-g H}_2\text{SO}_4}{\text{l disolución}} = \boxed{3,68 \text{ N}}$$

- 3.12. Se mezclan  $50 \text{ cm}^3$  de una disolución  $2 \text{ N}$  de ácido sulfúrico con  $200 \text{ cm}^3$  de otra disolución  $0,1 \text{ N}$  de dicho ácido. Deducir la normalidad y la molaridad de la disolución resultante.

**Solución:** Calcularemos, en primer lugar, el número de equivalentes-gramo que hay en cada disolución antes de mezclarlas.

a)  $n.^\circ \text{ eq-g} = V \cdot N = 0,05 \text{ l} \cdot 2 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4/\text{l} = 0,1 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4$

b)  $n.^\circ \text{ eq-g} = V' \cdot N' = 0,2 \text{ l} \cdot 0,1 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4/\text{l} = 0,02 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4$

En total, una vez hecha la mezcla, tenemos  $(0,1 + 0,02) \text{ eq-g} = 0,12 \text{ eq-g}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , disueltos en  $(50 + 200) \text{ cm}^3 = 250 \text{ cm}^3$  de disolución. Por consiguiente, la normalidad será:

$$N = \frac{0,12 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{250 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{1 \text{ 000 cm}^3 \text{ disolución}}{1 \text{ l disolución}} =$$

$$= 0,48 \frac{\text{eq-g H}_2\text{SO}_4}{\text{l disolución}} = \boxed{0,48 \text{ N}}$$

y la molaridad:

$$M = \frac{N}{\text{val}} = \frac{0,48}{2} = \boxed{0,24 \text{ M}}$$

O también:

$$M = 0,48 \frac{\text{eq-g H}_2\text{SO}_4}{\text{l disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4} =$$

$$= 0,24 \frac{\text{moles H}_2\text{SO}_4}{\text{l disolución}} = \boxed{0,24 \text{ M}}$$

- 3.13. Se disuelven 5 gramos de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  en agua hasta completar  $250 \text{ cm}^3$  de disolución. Suponiendo que la sal se encuentra totalmente disociada, calcular:

- a) la concentración molar (formalidad) del nitrato de calcio;  
 b) la concentración molar de cada ion ( $\text{Ca} = 40$ ,  $\text{N} = 14$  y  $\text{O} = 16$ ).

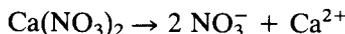
**Solución:**

a)

$$M = F = \frac{5 \text{ g Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{1 \text{ mol Ca}(\text{NO}_3)_2}{164 \text{ g Ca}(\text{NO}_3)_2}}{250 \text{ cm}^3 \text{ disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1 \text{ 000 cm}^3 \text{ disolución}}} =$$

$$= \boxed{0,122 \text{ F} = 0,122 \text{ M}}$$

b) La reacción de disociación del nitrato de calcio es:



Según esto, si 164 g de nitrato de calcio originan 124 g de ion nitrato y 40 g de ion calcio, 5 g de nitrato de calcio se disociarán dando 3,78 g de ion nitrato y 1,22 g de ion calcio.

La «masa molecular» del ion nitrato (peso fórmula) es 62; y la del ion calcio, 40. Por tanto:

$$M_{(\text{NO}_3^-)} = \frac{3,78 \text{ g NO}_3^- \cdot \frac{1 \text{ mol NO}_3^-}{62 \text{ g NO}_3^-}}{0,250 \text{ l disolución}} = \boxed{0,244 \text{ M}}$$

$$M_{(\text{Ca}^{2+})} = \frac{1,22 \text{ g Ca}^{2+} \cdot \frac{1 \text{ mol Ca}^{2+}}{40 \text{ g Ca}^{2+}}}{0,250 \text{ l disolución}} = \boxed{0,122 \text{ M}}$$

Obsérvese que la concentración de ion nitrato es doble que la de ion calcio, porque al disociarse completamente el  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  se originan **dos** iones nitrato por cada **uno** de calcio.

- 3.14. En 100 cm<sup>3</sup> de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,05 M, se disuelven 3 gramos de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  puro. Suponiendo que la disociación es total y que no se modificó el volumen de la disociación, calcúlese la concentración molar de cada ion ( $S = 32$ ,  $\text{Na} = 23$ ,  $\text{O} = 16$  y  $\text{H} = 1$ ).

**Solución:** Calcularemos previamente la cantidad de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  disuelto:

$$100 \text{ cm}^3 \text{ disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{0,05 \text{ moles H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 0,49 \text{ g H}_2\text{SO}_4$$

La reacción de disociación del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es:



Por tanto, si 98 g de ácido sulfúrico originan 96 g de ion sulfato y 2 g de ion hidrógeno, 0,49 g de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  darán 0,48 g de ion sulfato y 0,01 g de ion hidrógeno.

La reacción de disociación del sulfato de sodio es:



Si 142 g de sulfato de sodio originan 96 g de ion sulfato y 46 g de ion sodio, la disociación de 3 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  proporcionará 2,028 g de ion sulfato y 0,972 g de ion sodio.

Según lo calculado, tendremos al final:

- 0,48 g + 2,028 g = 2,508 g de ion sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ )
- 0,01 g de ion hidrógeno ( $\text{H}^+$ )
- 0,972 g de ion sodio ( $\text{Na}^+$ )

En consecuencia:

$$M_{(\text{SO}_4^{2-})} = \frac{2,508 \text{ g SO}_4^{2-} \cdot \frac{1 \text{ mol SO}_4^{2-}}{96 \text{ g SO}_4^{2-}}}{100 \text{ cm}^3 \text{ disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1\,000 \text{ cm}^3 \text{ disolución}}} = \boxed{0,261 \text{ M}}$$

$$M_{(\text{H}^+)} = \frac{0,01 \text{ g H}^+ \cdot \frac{1 \text{ mol H}^+}{1 \text{ g H}^+}}{100 \text{ cm}^3 \text{ disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1\,000 \text{ cm}^3 \text{ disolución}}} = \boxed{0,1 \text{ M}}$$

$$M_{(\text{Na}^+)} = \frac{0,972 \text{ g Na}^+ \cdot \frac{1 \text{ mol Na}^+}{23 \text{ g Na}^+}}{100 \text{ cm}^3 \text{ disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1\,000 \text{ cm}^3 \text{ disolución}}} = \boxed{0,423 \text{ M}}$$

- 3.15. Se disuelven 150 g de etanol ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$ ), de densidad  $0,8 \text{ g/cm}^3$ , en agua hasta completar 0,5 litros de disolución. Calcular la molaridad y la molalidad ( $C = 12$ ,  $O = 16$  y  $H = 1$ ).

**Solución:** El volumen que corresponde al etanol es:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{150 \text{ g}}{0,8 \text{ g/cm}^3} = 187,5 \text{ cm}^3$$

El volumen de agua añadida será:

$$V_{\text{agua}} = 500 \text{ cm}^3 - 187,5 \text{ cm}^3 = 312,5 \text{ cm}^3$$

que corresponde a una masa de  $312,5 \text{ g} = 0,3125 \text{ kg}$ .

Por tanto:

$$\text{Molaridad} = M = \frac{150 \text{ g etanol} \cdot \frac{1 \text{ mol etanol}}{46 \text{ g etanol}}}{0,5 \text{ l disolución}} = \boxed{6,522 \text{ M}}$$

$$\text{Molalidad} = m = \frac{150 \text{ g etanol} \cdot \frac{1 \text{ mol etanol}}{46 \text{ g etanol}}}{0,3125 \text{ kg disolvente}} = \boxed{10,434 \text{ m}}$$

- 3.16. (\*) Una disolución acuosa de ácido perclórico al 40 % en peso tiene una densidad de  $1,2 \text{ g/cm}^3$ . Calcular:

- la molaridad de dicha disolución
- la normalidad
- la molalidad

**Solución:**

a)

$$M = \frac{40 \text{ g HClO}_4}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HClO}_4}{100,5 \text{ g HClO}_4} \cdot \frac{1,2 \text{ g disolución}}{1 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{1 \text{ 000 cm}^3 \text{ disolución}}{1 \text{ l disolución}} = 4,776 \frac{\text{moles HClO}_4}{\text{l disolución}} = \boxed{4,776 \text{ M}}$$

b)

$$N = 4,476 \frac{\text{moles HClO}_4}{\text{l disolución}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g HClO}_4}{1 \text{ mol HClO}_4} = 4,476 \frac{\text{eq-g HClO}_4}{\text{l disolución}} = \boxed{4,476 \text{ N}}$$

c)

$$m = \frac{40 \text{ g HClO}_4}{60 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mol HClO}_4}{100,5 \text{ g HClO}_4} \cdot \frac{1 \text{ 000 g H}_2\text{O}}{1 \text{ kg H}_2\text{O}} = 6,63 \frac{\text{moles HClO}_4}{\text{kg H}_2\text{O}} = \boxed{6,63 \text{ m}}$$

3.17. ¿Cuál es la concentración molar del agua pura?

**Solución:** Como la masa molecular del agua es 18, tenemos:

$$M = \frac{1 \text{ 000 g H}_2\text{O}}{1 \text{ l H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} = 55,56 \frac{\text{moles}}{\text{litro}} = \boxed{55,56 \text{ M}}$$

3.18. El alcohol etílico que se vende en las oficinas de farmacia (no apto para el consumo por vía oral) suele tener una concentración centesimal del 95 % (95 g de alcohol y 5 g de agua). Calcular las fracciones molares de cada componente.

**Solución:** Calcularemos previamente el número de moles de alcohol etílico o etanol ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$ ) y de agua presentes en la disolución:

$$\begin{aligned} \text{Número de moles de etanol} &= n_{\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} = 95 \text{ g CH}_3\text{-CH}_2\text{OH} \cdot \\ &\frac{1 \text{ mol CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}{46 \text{ g CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} = 2,065 \text{ moles CH}_3\text{-CH}_2\text{OH} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Número de moles de agua} &= n_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \text{ g H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} = \\ &= 0,278 \text{ moles H}_2\text{O} \end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$\chi_{\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}}{n_{\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2,065}{2,065 + 0,278} = \boxed{0,881}$$

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,278}{2,065 + 0,278} = \boxed{0,119}$$

Lógicamente, la suma de las fracciones molares de todos los componentes de la disolución ha de ser igual a la unidad. En este caso, en particular:

$$\chi_{\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}} + \chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0,881 + 0,119 = 1$$

- 3.19. (\*) Una disolución acuosa de ácido sulfúrico con 20 % en peso tiene una densidad de 1,14 g/ml. Calcular la molaridad, la molalidad, la normalidad y la fracción molar de ácido sulfúrico en la disolución.

**Solución:**

$$M = \frac{20 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1,14 \text{ g disolución}}{1 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ ml disolución}}{1 \text{ l disolución}} = 2,33 \frac{\text{moles H}_2\text{SO}_4}{\text{l disolución}} = \boxed{2,33 \text{ M}}$$

$$m = \frac{20 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{80 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1000 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ kg H}_2\text{O}} = 2,55 \frac{\text{moles H}_2\text{SO}_4}{\text{kg H}_2\text{O}} = \boxed{2,55 \text{ m}}$$

$$N = 2,33 \frac{\text{moles H}_2\text{SO}_4}{\text{l disolución}} \cdot \frac{2 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 4,66 \frac{\text{eq-g H}_2\text{SO}_4}{\text{l disolución}} = \boxed{4,66 \text{ N}}$$

$$\chi_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{n_{\text{H}_2\text{SO}_4} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\frac{20}{98}}{\frac{20}{98} + \frac{80}{18}} = \frac{0,20408}{0,20408 + 4,4444} = \boxed{0,044}$$

- 3.20. (\*) Una disolución de ácido clorhídrico concentrado de densidad  $\rho = 1,19 \text{ g/cm}^3$  contiene 37 % de HCl. Calcular:

- su fracción molar;
- su molaridad;
- los  $\text{cm}^3$  de dicha disolución necesarios para valorar (neutralizar)  $600 \text{ cm}^3$  de una disolución 0,12 N de hidróxido de sodio.

**Solución:**

a)

$$\chi_{\text{HCl}} = \frac{n_{\text{HCl}}}{n_{\text{HCl}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\frac{37}{36,5}}{\frac{37}{36,5} + \frac{63}{18}} = \frac{1,0137}{1,0137 + 3,5} = \boxed{0,225}$$

b)

$$M = \frac{37 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} \cdot \frac{1,19 \text{ g disolución}}{1 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{1 \text{ 000 cm}^3 \text{ disolución}}{1 \text{ l disolución}} = 12,06 \frac{\text{moles HCl}}{\text{l disolución}} = \boxed{12,06 \text{ M}}$$

c) Tengamos en cuenta que las reacciones de neutralización tienen lugar equivalente a equivalente; es decir, que el número de equivalentes-gramo de ácido ha de ser igual al de base. Por tanto:

$$600 \text{ cm}^3 \text{ disolución NaOH} \cdot \frac{1 \text{ l disolución NaOH}}{1 \text{ 000 cm}^3 \text{ disolución NaOH}} \cdot \frac{0,12 \text{ eq-g NaOH}}{1 \text{ l disolución NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g HCl}}{1 \text{ eq-g NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ eq-g HCl}} \cdot \frac{1 \text{ l disolución HCl}}{12,06 \text{ moles HCl}} \cdot \frac{1 \text{ 000 cm}^3 \text{ disolución HCl}}{1 \text{ l disolución HCl}} = \boxed{5,97 \text{ cm}^3 \text{ disolución HCl}}$$

3.21. (\*) Se mezclan 50 gramos de etanol ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$ ) y 50 gramos de agua para obtener una disolución cuya densidad es  $0,954 \text{ g/cm}^3$ . Para la disolución de etanol y agua que se forma, calcular:

- a) la concentración molar de etanol;  
b) la fracción molar del agua.

**Solución:**

a)

$$M_{(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH})} = \frac{50 \text{ g CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}{46 \text{ g CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} \cdot \frac{0,954 \text{ g disolución}}{1 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{1 \text{ 000 cm}^3 \text{ disolución}}{1 \text{ l disolución}} = 10,37 \frac{\text{moles CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}{\text{l disolución}} = \boxed{10,37 \text{ M}}$$

b)

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}} = \frac{\frac{50}{18}}{\frac{50}{18} + \frac{50}{46}} = \frac{2,7778}{2,7778 + 1,0870} = \boxed{0,72}$$

3.22. Se tiene un ácido sulfúrico diluido al 49 %, de densidad 1,1 g/cm<sup>3</sup>. Calcular:

- su molaridad;
- su normalidad;
- el volumen de dicha disolución necesario para neutralizar 1 mol de NaOH.

**Solución:**

a)

$$M = \frac{49 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1,1 \text{ g disolución}}{1 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{1 \text{ 000 cm}^3 \text{ disolución}}{1 \text{ l disolución}} = 5,5 \frac{\text{moles H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ disolución}} = \boxed{5,5 \text{ M}}$$

b)

$$N = 5,5 \frac{\text{moles H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ disolución}} \cdot \frac{2 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 11 \frac{\text{eq-g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ disolución}} = \boxed{11 \text{ N}}$$

c)

$$1 \text{ mol NaOH} \cdot \frac{1 \text{ eq-g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ eq-g NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{11 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ 000 cm}^3 \text{ disolución}}{1 \text{ l disolución}} = \boxed{90,9 \text{ cm}^3 \text{ disolución}}$$

3.23. Se disuelven 5 g de HCl en 35 g de agua. La densidad de la disolución, a 20 °C, es 1,060 g/cm<sup>3</sup>. Hallar la concentración de la disolución:

- en tanto por ciento en peso;
- en gramos/litro;
- la molaridad;
- la normalidad.

**Solución:**

a)

$$\% \text{ en peso} = \frac{5 \text{ g HCl}}{5 \text{ g HCl} + 35 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot 100 = \boxed{12,5 \%}$$

b)

$$\frac{12,5 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1,060 \text{ g disolución}}{1 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{1 \text{ 000 cm}^3 \text{ disolución}}{1 \text{ l disolución}} = 132,5 \frac{\text{g HCl}}{1 \text{ disolución}} = \boxed{132,5 \text{ g/l}}$$

$$c) \quad M = 132,5 \frac{\text{g HCl}}{\text{l disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 3,63 \frac{\text{moles HCl}}{\text{l disolución}} = \boxed{3,63 \text{ M}}$$

$$d) \quad N = 3,63 \frac{\text{moles HCl}}{\text{l disolución}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} = 3,63 \frac{\text{eq-g HCl}}{\text{l disolución}} = \boxed{3,63 \text{ N}}$$

3.24. (\*) Una disolución de ácido acético al 10 % tiene una densidad de 1,055 g/cm<sup>3</sup>. Se desea saber:

a) ¿Cuál es su molaridad?

b) Si añadimos 1 litro de agua a 500 cm<sup>3</sup> de la disolución anterior, ¿cuál es el tanto por ciento en peso de la nueva disolución?

c) ¿Cuál es la normalidad de la nueva disolución?

**Solución:**

a)

$$m = \frac{10 \text{ g CH}_3\text{-COOH}}{90 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{-COOH}}{60 \text{ g CH}_3\text{-COOH}} \cdot \frac{1 \text{ 000 g H}_2\text{O}}{1 \text{ kg H}_2\text{O}} =$$

$$= 1,85 \frac{\text{moles CH}_3\text{-COOH}}{\text{kg H}_2\text{O}} = \boxed{1,85 \text{ m}}$$

b) La masa de soluto (CH<sub>3</sub>-COOH) contenida en 500 cm<sup>3</sup> de disolución es:

$$500 \text{ cm}^3 \text{ disolución} \cdot \frac{1,055 \text{ g disolución}}{1 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{10 \text{ g CH}_3\text{-COOH}}{100 \text{ g disolución}} =$$

$$= 52,75 \text{ g CH}_3\text{-COOH}$$

y la masa de la disolución:

$$500 \text{ cm}^3 \text{ disolución} \cdot \frac{1,055 \text{ g disolución}}{1 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} = 527,5 \text{ g disolución}$$

Al añadir 1 litro de agua, la masa de la disolución se convierte en:

$$1 \text{ 000 g} + 527,5 \text{ g} = 1 \text{ 527,5 g}$$

Por tanto:

$$\% \text{ en peso} = \frac{52,75 \text{ g CH}_3\text{-COOH}}{1 \text{ 527,5 g disolución}} \cdot 100 = \boxed{3,45 \%}$$

c)

$$N = \frac{52,75 \text{ g CH}_3\text{-COOH}}{1,5 \text{ l disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{-COOH}}{60 \text{ g CH}_3\text{-COOH}}$$

$$\cdot \frac{1 \text{ eq-g CH}_3\text{-COOH}}{1 \text{ mol CH}_3\text{-COOH}} = 0,586 \frac{\text{eq-g CH}_3\text{-COOH}}{\text{l disolución}} = \boxed{0,586 \text{ N}}$$

- 3.25. (\*) Sabiendo que una disolución concentrada de ácido clorhídrico contiene un 35,2 % en peso de HCl y su densidad es 1,175 g/cm<sup>3</sup>, calcular el volumen de dicha disolución que se necesita para preparar 2 litros de ácido clorhídrico 2 N.

**Solución:** Este problema, y otros muchos similares, se resuelve de una forma muy sencilla considerando que cuando se diluye una disolución el número de equivalentes-gramo de soluto permanece inalterado.

Por lo tanto:

$$2 \text{ l disolución} \cdot \frac{2 \text{ eq-g HCl}}{1 \text{ disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ eq-g HCl}} \cdot \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \cdot \frac{100 \text{ g disolución}}{35,2 \text{ g HCl}} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ disolución}}{1,175 \text{ g disolución}} = \boxed{353 \text{ cm}^3 \text{ disolución}}$$

- 3.26. (\*) ¿Cuáles son la normalidad y la molaridad de una disolución de ácido sulfúrico del 98 % en peso y de densidad  $\rho = 1,84 \text{ g/ml}$ ?

**Solución:**

$$N = \frac{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{49 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1,84 \text{ g disolución}}{1 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{1 \text{ 000 ml disolución}}{1 \text{ l disolución}} = 36,8 \frac{\text{eq-g H}_2\text{SO}_4}{\text{l disolución}} = \boxed{36,8 \text{ N}}$$

$$M = 36,8 \frac{\text{eq-g H}_2\text{SO}_4}{\text{l disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4} = 18,4 \frac{\text{moles H}_2\text{SO}_4}{\text{l disolución}} = \boxed{18,4 \text{ M}}$$

- 3.27. (\*) Calcular la normalidad de una disolución de ácido nítrico de densidad 1,334 g/ml y del 54 % en peso.

**Solución:**

$$N = \frac{54 \text{ g HNO}_3}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g HNO}_3}{63 \text{ g HNO}_3} \cdot \frac{1,334 \text{ g disolución}}{1 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{1 \text{ 000 cm}^3 \text{ disolución}}{1 \text{ l disolución}} = 11,43 \frac{\text{eq-g HNO}_3}{\text{l disolución}} = \boxed{11,43 \text{ N}}$$

- 3.28. (\*) Calcular la molalidad de una disolución acuosa de NaOH al 10 % en peso.

**Solución:**

$$m = \frac{10 \text{ g NaOH}}{90 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mol NaOH}}{40 \text{ g NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ 000 g H}_2\text{O}}{1 \text{ kg H}_2\text{O}} = 2,78 \frac{\text{moles NaOH}}{\text{kg H}_2\text{O}} = \boxed{2,78 \text{ m}}$$

- 3.29. (\*) ¿Qué cantidad de ácido sulfúrico del 96 % debe añadirse a 1 kg de ácido del 60 % para obtener un ácido del 90 %?

**Solución:** Designemos por x la cantidad de disolución de ácido sulfúrico del 96 % que se debe utilizar. Tenemos que:

$$\frac{x \text{ kg disoluc.} \cdot \frac{96 \text{ kg H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ kg disoluc.}} + 1 \text{ kg disoluc.} \cdot \frac{60 \text{ kg H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ kg disoluc.}}}{(x + 1) \text{ kg disolución}} \cdot 100 = 90$$

de donde:

$$\boxed{x = 5 \text{ kg disolución}}$$

- 3.30. El ácido sulfúrico comercial que se encuentra en los laboratorios es 36 N. Si deseamos preparar 300 ml de dicho ácido 1 M, ¿qué volumen del comercial deberemos tomar para diluir con agua?

**Solución:**

$$\begin{aligned} & 300 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1\,000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ l disolución}} \\ & \cdot \frac{2 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{36 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1\,000 \text{ ml disolución}}{1 \text{ l disolución}} = \\ & = \boxed{16,67 \text{ ml de disolución de ácido sulfúrico comercial}} \end{aligned}$$

- 3.31. Hallar la densidad de una disolución acuosa de sulfato de magnesio 3,56 N y del 18 % en peso.

**Solución:**

$$\begin{aligned} \rho &= 3,56 \frac{\text{eq-g MgSO}_4}{1 \text{ disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol MgSO}_4}{2 \text{ eq-g MgSO}_4} \cdot \frac{120,3 \text{ g MgSO}_4}{1 \text{ mol MgSO}_4} \\ & \cdot \frac{100 \text{ g disolución}}{18 \text{ g MgSO}_4} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1\,000 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} = \boxed{1,19 \text{ g/cm}^3} \end{aligned}$$

- 3.32. (\*) ¿Cuánto  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  y cuánta agua deben pesarse para preparar 100 g de una disolución al 5 % de  $\text{CaCl}_2$  anhidro (es decir, que contenga 5 g de esta última sal en 100 g de disolución)?

**Solución:** La cantidad de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  que se ha de utilizar es:

$$\begin{aligned} m &= 100 \text{ g disolución} \cdot \frac{5 \text{ g CaCl}_2}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol CaCl}_2}{111 \text{ g CaCl}_2} \\ & \cdot \frac{1 \text{ mol CaCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}}{1 \text{ mol CaCl}_2} \cdot \frac{219 \text{ g CaCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}}{1 \text{ mol CaCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}} = \boxed{9,87 \text{ g CaCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

y la de agua:

$$m' = 100 \text{ g} - 9,87 \text{ g} = \boxed{90,13 \text{ g H}_2\text{O}}$$

- 3.33. (\*) ¿Cuántos  $\text{cm}^3$  de disolución de ácido sulfúrico concentrado de densidad  $\rho = 1,84 \text{ g/cm}^3$  y 96 % de riqueza serán necesarios para preparar  $500 \text{ cm}^3$  de una disolución 0,5 M de ácido sulfúrico?

**Solución:**

$$\begin{aligned} & 500 \text{ cm}^3 \text{ disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{0,5 \text{ moles H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ l disolución}} \cdot \\ & \cdot \frac{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{100 \text{ g disolución}}{96 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ disolución}}{1,84 \text{ g disolución}} = \\ & = \boxed{13,9 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \end{aligned}$$

- 3.34. De una disolución 5 N de cloruro de potasio se toman  $200 \text{ cm}^3$  y se diluyen al doble (o sea, se añaden  $200 \text{ cm}^3$  de agua). De la disolución resultante se hacen dos partes iguales y se diluyen: la primera al doble y la segunda al triple. Se vuelven a unir las dos partes y al conjunto se añaden  $100 \text{ cm}^3$  de disolución 2 M de cloruro de potasio. ¿Qué molaridad tiene la disolución final?

**Solución:** Al diluir al doble la disolución inicial, obtendremos 0,4 litros de disolución 2,5 M de KCl, que, por posterior dilución, dan lugar a:

a) 0,4 litros de disolución 1,25 M;

b) 0,6 litros de disolución  $\frac{2,5}{3}$  M.

Al mezclar estas dos disoluciones con 0,1 litros de disolución 2 M, tendremos en total:

$$\begin{aligned} & 0,4 \text{ l disolución} \cdot \frac{1,25 \text{ moles KCl}}{1 \text{ l disolución}} + 0,6 \text{ l disolución} \cdot \frac{\frac{2,5}{3} \text{ moles KCl}}{1 \text{ l disolución}} + \\ & + 0,1 \text{ l disolución} \cdot \frac{2 \text{ moles KCl}}{1 \text{ l disolución}} = 1,2 \text{ moles de KCl} \end{aligned}$$

disueltos en  $(0,4 + 0,6 + 0,1) \text{ l} = 1,1$  litros de disolución.

Por consiguiente, la molaridad de esta disolución será:

$$M = \frac{1,2 \text{ moles KCl}}{1,1 \text{ l disolución}} = 1,09 \frac{\text{moles de KCl}}{\text{l disolución}} = \boxed{1,09 \text{ M}}$$

- 3.35. Se dispone de un ácido fosfórico del 70 % en peso de  $H_3PO_4$ , cuya densidad es  $1,526 \text{ g/cm}^3$ , y se desea preparar 5 litros de un ácido fosfórico 2 N. Hallar el volumen de la disolución concentrada del ácido que debe tomarse.

**Solución:**

$$\begin{aligned}
 & 5 \text{ l disolución} \cdot \frac{2 \text{ eq-g } H_3PO_4}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol } H_3PO_4}{3 \text{ eq-g } H_3PO_4} \cdot \frac{98 \text{ g } H_3PO_4}{1 \text{ mol } H_3PO_4} \cdot \\
 & \cdot \frac{100 \text{ g disolución}}{70 \text{ g } H_3PO_4} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ disolución}}{1,526 \text{ g disolución}} = \\
 & = \boxed{305,8 \text{ cm}^3 \text{ disolución concentrada}}
 \end{aligned}$$

- 3.36. (\*) Calcular las molaridades de las disoluciones preparadas mezclando 50 ml de ácido sulfúrico 0,136 M con cada uno de los siguientes líquidos (supónganse aditivos los volúmenes):

- a) con 70 ml de agua;  
 b) con 90 ml de una disolución de ácido sulfúrico 0,068 M.

**Solución:**

- a) En el primer caso tenemos:

$$\begin{aligned}
 & 50 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1\,000 \text{ ml disolución}} \cdot \\
 & \cdot \frac{0,136 \text{ moles } H_2SO_4}{1 \text{ l disolución}} = 6,8 \cdot 10^{-3} \text{ moles de } H_2SO_4
 \end{aligned}$$

disueltos en:

$$(50 + 70) \text{ ml} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1\,000 \text{ ml}} = 0,12 \text{ l de disolución.}$$

Por lo tanto:

$$M = \frac{6,8 \cdot 10^{-3} \text{ moles } H_2SO_4}{0,12 \text{ l disolución}} = 0,057 \frac{\text{moles } H_2SO_4}{\text{l disolución}} = \boxed{0,057 \text{ M}}$$

- b) En el segundo caso existen:

$$\begin{aligned}
 & 50 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1\,000 \text{ ml disolución}} \cdot \\
 & \cdot \frac{0,136 \text{ moles } H_2SO_4}{1 \text{ l disolución}} + 90 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1\,000 \text{ ml disolución}} \cdot \\
 & \cdot \frac{0,068 \text{ moles } H_2SO_4}{1 \text{ l disolución}} = 1,292 \cdot 10^{-2} \text{ moles de } H_2SO_4
 \end{aligned}$$

disueltos en:

$$(50 + 90) \text{ ml} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1\,000 \text{ ml}} = 0,14 \text{ l de disolución}$$

Por consiguiente:

$$M = \frac{1,292 \cdot 10^{-2} \text{ moles H}_2\text{SO}_4}{0,14 \text{ l disolución}} = 0,092 \frac{\text{moles H}_2\text{SO}_4}{\text{l disolución}} = \boxed{0,092 \text{ M}}$$

- 3.37. (\*) Si 9 litros de cloruro de hidrógeno gaseoso, medidos a 20 °C y 750 mm de Hg, se disuelven en el agua necesaria para dar 290 ml de disolución, calcular la molaridad de esta disolución.

**Solución:** Hallemos, en primer lugar, por aplicación de la ecuación de estado de los gases perfectos, el número de moles de cloruro de hidrógeno presentes en la disolución:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{750 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} \cdot 9 \text{ l}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 293 \text{ K}} = 0,37 \text{ moles de HCl}$$

Por lo tanto:

$$M = \frac{0,37 \text{ moles HCl}}{0,29 \text{ l disolución}} = 1,275 \frac{\text{moles HCl}}{\text{l disolución}} = \boxed{1,275 \text{ M}}$$

- 3.38. (\*) Una disolución acuosa de ácido fosfórico contiene, a 20 °C, 300,0 g/l de dicho ácido. Su densidad a dicha temperatura es 1,153 g/cm<sup>3</sup>. Se desea conocer:
- su concentración en tanto por ciento en peso;
  - su molaridad y su normalidad;
  - su molalidad.

**Solución:**

a)

$$\% = \frac{300 \text{ g H}_3\text{PO}_4}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1\,000 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ disolución}}{1,153 \text{ g disolución}} \cdot 100 = \boxed{26,02 \%}$$

b)

$$M = \frac{300 \text{ g H}_3\text{PO}_4}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_3\text{PO}_4}{98 \text{ g H}_3\text{PO}_4} = 3,06 \frac{\text{moles H}_3\text{PO}_4}{\text{l disolución}} = \boxed{3,06 \text{ M}}$$

$$N = 3,06 \frac{\text{moles H}_3\text{PO}_4}{\text{l disolución}} \cdot \frac{3 \text{ eq-g H}_3\text{PO}_4}{1 \text{ mol H}_3\text{PO}_4} =$$

$$= 9,18 \frac{\text{eq-g H}_3\text{PO}_4}{\text{l disolución}} = \boxed{9,18 \text{ N}}$$

c)

$$m = \frac{26,02 \text{ g H}_3\text{PO}_4}{73,98 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_3\text{PO}_4}{98 \text{ g H}_3\text{PO}_4} \cdot \frac{1 \text{ 000 g H}_2\text{O}}{1 \text{ kg H}_2\text{O}} =$$

$$= 3,59 \frac{\text{moles H}_3\text{PO}_4}{\text{kg H}_2\text{O}} = \boxed{3,59 \text{ m}}$$

- 3.39. (\*) Una disolución acuosa de ácido sulfúrico tiene una densidad de 1,25 g/ml y una riqueza en peso del 28 %. Determinar su molaridad, normalidad y molalidad, expresando los resultados numéricos acompañados de sus correspondientes unidades.

**Solución:**

$$M = \frac{28 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1,25 \text{ g disolución}}{1 \text{ ml disolución}} \cdot$$

$$\cdot \frac{1 \text{ 000 ml disolución}}{1 \text{ l disolución}} = \boxed{3,57 \frac{\text{moles H}_2\text{SO}_4}{\text{l disolución}}}$$

$$N = 3,57 \frac{\text{moles H}_2\text{SO}_4}{\text{l disolución}} \cdot \frac{2 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} =$$

$$= \boxed{7,14 \frac{\text{eq-g H}_2\text{SO}_4}{\text{l disolución}}}$$

$$m = \frac{28 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{72 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ 000 g H}_2\text{O}}{1 \text{ kg H}_2\text{O}} =$$

$$= \boxed{3,97 \frac{\text{moles H}_2\text{SO}_4}{\text{kg H}_2\text{O}}}$$

- 3.40. Se dispone de 500 ml de disolución de ácido sulfúrico, del 26 % en peso, cuya densidad es 1,19 g/cm<sup>3</sup>. Calcular:

- el volumen de agua pura que hay que añadir para obtener exactamente una disolución 2 N de ácido sulfúrico;
- ¿cuántos cm<sup>3</sup> de la disolución inicial serán necesarios para neutralizar exactamente otra disolución que contiene 5 g de hidróxido de potasio.

**Solución:**

- a) El número de equivalentes-gramo de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  presentes en los 500 ml de disolución es:

$$500 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1,19 \text{ g disolución}}{1 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{26 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{2 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 3,1571 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4$$

Si designamos por V el volumen de mililitros de agua que es necesario añadir a la disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para que su concentración pase a ser 2 N, resulta:

$$\text{n.º de equivalentes-gramo de H}_2\text{SO}_4 = 3,1571 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4$$

$$\begin{aligned} \text{Volumen disolución} &= (500 + V) \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1\,000 \text{ ml disolución}} = \\ &= \left( \frac{500 + V}{1\,000} \right) \text{ l disolución} \end{aligned}$$

Por consiguiente:

$$\frac{3,1571 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{\left( \frac{500 + V}{1\,000} \right) \text{ l disolución}} = 2 \frac{\text{eq-g H}_2\text{SO}_4}{\text{l disolución}}$$

La resolución de esta ecuación conduce a:

$$\boxed{V = 1\,078,6 \text{ ml H}_2\text{O}}$$

- b)

$$\begin{aligned} 5 \text{ g KOH} \cdot \frac{1 \text{ mol KOH}}{56,1 \text{ g KOH}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g KOH}}{1 \text{ mol KOH}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ eq-g KOH}} \cdot \\ \cdot \frac{49 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{100 \text{ g disolución}}{26 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ disolución}}{1,19 \text{ g disolución}} = \\ = \boxed{14,1 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \end{aligned}$$

- 3.41. ¿Qué volumen de ácido clorhídrico concentrado del 36 % en peso y densidad  $1,1791 \text{ g/cm}^3$  hay que tomar para preparar 50 ml de disolución del 12 % en peso y densidad  $1,0526 \text{ g/cm}^3$ ?

**Solución:**

$$V = 50 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1,0526 \text{ g disolución}}{1 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{12 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución}}$$

$$\frac{100 \text{ g disolución concentrada}}{36 \text{ g HCl}} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ disolución concentrada}}{1,1791 \text{ g disolución concentrada}} =$$

$$= \boxed{14,88 \text{ cm}^3 \text{ disolución concentrada de HCl}}$$

3.42. Calcular el volumen de ácido sulfúrico de riqueza 96 % en peso y densidad 1,84 g/ml que se necesita para preparar:

- a) 600 ml de disolución 0,2 M;  
 b) 800 ml de disolución 0,5 N;  
 c) 400 ml de disolución de concentración 40 g/l.

**Solución:**

a)

$$V = 600 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{0,2 \text{ moles H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ l disolución}}$$

$$\cdot \frac{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{100 \text{ g disolución concentrada}}{96 \text{ g H}_2\text{SO}_4}$$

$$\cdot \frac{1 \text{ ml disolución concentrada}}{1,84 \text{ g disolución concentrada}} = \boxed{6,66 \text{ ml disolución concentrada}}$$

b)

$$V = 800 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{0,5 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ l disolución}}$$

$$\cdot \frac{49 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{100 \text{ g disolución concentrada}}{96 \text{ g H}_2\text{SO}_4}$$

$$\cdot \frac{1 \text{ ml disolución concentrada}}{1,84 \text{ g disolución concentrada}} = \boxed{11,1 \text{ ml disolución concentrada}}$$

c)

$$V = 400 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{40 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ l disolución}}$$

$$\cdot \frac{100 \text{ g disolución concentrada}}{96 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ ml disolución concentrada}}{1,84 \text{ g disolución concentrada}} =$$

$$= \boxed{9,06 \text{ ml disolución concentrada}}$$

3.43. Con 1,45 g de nitrato de calcio, ¿qué volumen de disolución 0,4 N de dicha sal se puede preparar?

**Solución:**

$$V = 1,45 \text{ g Ca(NO}_3)_2 \cdot \frac{1 \text{ mol Ca(NO}_3)_2}{164 \text{ g Ca(NO}_3)_2} \cdot \frac{2 \text{ eq-g Ca(NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ca(NO}_3)_2} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{0,4 \text{ eq-g Ca(NO}_3)_2} \cdot \frac{1 \text{ 000 cm}^3 \text{ disolución}}{1 \text{ l disolución}} = \boxed{44,2 \text{ cm}^3 \text{ disolución}}$$

- 3.44. *¿Qué hemos de hacer para transformar 200 ml de una disolución 0,6 N de sulfato de cobre (II) en otra disolución 0,4 N?*

**Solución:** Resulta evidente, en primer lugar, que para convertir una disolución en otra más diluida debe añadirse agua. Calculemos en este caso la cantidad de agua necesaria.

En los 200 ml de la disolución inicial tenemos presentes:

$$200 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1 \text{ 000 ml disolución}} \cdot \frac{0,6 \text{ eq-g CuSO}_4}{1 \text{ l disolución}} = \\ = 0,12 \text{ eq-g CuSO}_4$$

El añadir  $x$  ml de agua, el volumen de la disolución pasa a ser de:

$$(200 + x) \text{ ml} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1 \text{ 000 ml}} = \left( \frac{200 + x}{1 \text{ 000}} \right) \text{ l disolución}$$

Por consiguiente, su normalidad será:

$$\frac{0,12 \text{ eq-g CuSO}_4}{\left( \frac{200 + x}{1 \text{ 000}} \right) \text{ l disolución}} = 0,4 \text{ N}$$

La resolución de la ecuación anterior conduce a:  $x = 100$  ml de agua.

**Debemos añadir 100 ml de agua.**

- 3.45. *Al preparar una disolución molar de ácido clorhídrico ha resultado algo diluida. Su molaridad es 0,915 M. Calcular el volumen de ácido clorhídrico, de 39 % de riqueza en peso y densidad 1,160 g/ml que hay que añadir a 1 litro de aquella disolución para que resulte exactamente 1 M. Suponer que los volúmenes son aditivos.*

**Solución:** Sea  $V$  el volumen (en ml) de la disolución de HCl que se precisa. El número de moles de HCl contenidos en dicha disolución será:

$$V \text{ ml disolución} \cdot \frac{1,160 \text{ g disolución}}{1 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{39 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 0,0123945 \cdot V \text{ moles de HCl}$$

En 1 litro de la disolución inicial de ácido clorhídrico (0,915 M) hay presentes:

$$1 \text{ l disolución} \cdot \frac{0,915 \text{ moles HCl}}{1 \text{ l disolución}} = 0,915 \text{ moles de HCl}$$

Mezclemos, ahora, ambas disoluciones, de manera que la disolución resultante sea exactamente 1 M. El número total de moles de HCl presentes en esta última disolución es:

$$(0,0123945 \cdot V + 0,915) \text{ moles de HCl}$$

contenidos en un volumen total de disolución de:

$$(V + 1\,000) \text{ ml} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1\,000 \text{ ml}} = \left( \frac{V + 1\,000}{1\,000} \right) \text{ l disolución}$$

Por lo tanto:

$$\frac{(0,0123945 \cdot V + 0,915) \text{ moles HCl}}{\left( \frac{V + 1\,000}{1\,000} \right) \text{ l disolución}} = 1 \text{ M}$$

de donde:

$$\boxed{V = 7,46 \text{ ml disolución de HCl}}$$

- 3.46. Si mezclamos 200 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 M con 400 ml de disolución 0,2 N del mismo ácido, ¿cuántos ml de agua será necesario añadir para que la disolución resultante sea 0,1 N?

**Solución:** El número de equivalentes-gramo de ácido sulfúrico presentes en cada una de las disoluciones es:

$$200 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1\,000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{3 \text{ moles H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{2 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 1,2 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4$$

$$400 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1\,000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{0,2 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ l disolución}} = 0,08 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4$$

Al mezclar las dos disoluciones y añadir V ml de agua, la normalidad de la disolución resultante será:

$$\frac{(1,2 + 0,08) \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{(200 + 400 + V) \text{ ml} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1\,000 \text{ ml}}} = 0,1 \text{ N}$$

La resolución de esta ecuación conduce a:

$$V = 12\,200 \text{ ml de agua}$$

- 3.47. Calcular la fracción molar del metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) en una disolución acuosa 0,100 molar. La densidad de la disolución es 1,002 g/cm<sup>3</sup>.

**Solución:** Si la disolución es 0,100 molar, ello significa que existen 0,100 moles de  $\text{CH}_3\text{OH}$  disueltos en 1 000/18 moles de agua. Por consiguiente:

$$\chi_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}}{n_{\text{CH}_3\text{OH}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,1}{0,1 + \frac{1\,000}{18}} = 1,8 \cdot 10^{-3}$$

- 3.48. Nos dan 6,08 gramos de una disolución de sodio en amoníaco líquido, donde la fracción molar del metal es 0,0862. ¿Cuántos gramos de amoníaco deberán evaporarse para que la fracción molar del sodio ascienda a 0,1530?

**Solución:** Si designamos a los gramos de sodio presentes en la disolución, los de amoníaco serán: 6,08 - a, y como la fracción molar del metal es 0,0862, resulta:

$$\frac{\frac{a}{23}}{\frac{a}{23} + \frac{6,08 - a}{17}} = 0,0862$$

de donde:

$$a = 0,69 \text{ g de Na}$$

$$6,08 - a = 5,39 \text{ g de NH}_3$$

Sean x los gramos de amoníaco que se deben evaporar. Tenemos:

$$\frac{\frac{0,69}{23}}{\frac{0,69}{23} + \frac{5,39 - x}{17}} = 0,1530$$

de donde:

$$x = 2,57 \text{ g de NH}_3$$

- 3.49. ¿Por qué los trajes de baño secan mejor si se enjuagan con agua dulce?

**Solución:** Porque el agua dulce es más volátil que el agua del mar, ya que su presión de vapor es mayor.

- 3.50. Calcular la presión de vapor en cada una de las siguientes disoluciones:

- 1 mol de sacarosa en 49 moles de agua;
- 2 moles de sacarosa en 10 litros de agua;
- 100 g de sacarosa en 500 g de agua.

**Solución:** Aplicaremos, en cada uno de los casos, la ley de Raoult:

$$P = P_o \cdot \chi_d$$

a) La fracción molar del disolvente es:

$$\chi_d = \frac{49}{49 + 1} = \frac{49}{50} = 0,98$$

Por tanto:

$$P = 31,5 \text{ mm Hg} \cdot 0,98 = \boxed{30,87 \text{ mm Hg}}$$

b) Para poder hallar la fracción molar del disolvente, hemos de calcular cuántos moles son 10 litros (10 000 g) de agua:

$$n = \frac{10\,000 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 555,6 \text{ moles}$$

La fracción molar del agua será:

$$\chi_d = \frac{555,6 \text{ moles}}{557,6 \text{ moles}} = 0,996$$

Luego:

$$P = 31,5 \text{ mm Hg} \cdot 0,996 = \boxed{31,39 \text{ mm Hg}}$$

c) Número de moles de sacarosa ( $M = 342$ ):

$$n = \frac{100 \text{ g}}{342 \text{ g/mol}} = 0,29 \text{ moles}$$

$$\text{Número de moles de agua: } n = \frac{500 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 27,78 \text{ moles}$$

$$\text{Fracción molar del agua: } \chi_d = \frac{27,78 \text{ moles}}{28,07 \text{ moles}} = 0,989$$

Presión de vapor de la disolución:

$$P = 31,5 \text{ mm Hg} \cdot 0,989 = \boxed{31,17 \text{ mm Hg}}$$

3.51. Si se encierran 100 gramos de benceno ( $C_6H_6$ ) en un recipiente con aire se observa que, al cabo de cierto tiempo, se han evaporado 1,273 gramos, lográndose así la saturación del aire con vapor de benceno.

En cambio, si se disuelven 10 gramos de un soluto no volátil en 100 gramos de benceno y la mezcla se coloca en el recipiente anterior y a la misma temperatura, se observa que se han evaporado 1,205 gramos de benceno.

A partir de estos datos, deducir la masa molecular de la sustancia disuelta.

**Solución:** Como la presión de vapor del benceno es debida a la cantidad de benceno evaporado, ha de ser proporcional a ella. De acuerdo con esto y con la ley de Raoult ( $P = P_o \cdot \chi_{\text{benceno}}$ ) tenemos:

$$\left. \begin{aligned} P &= k \cdot m \\ P_o &= k \cdot m_o \end{aligned} \right\}$$

de donde:

$$\frac{m}{m_o} = \frac{P}{P_o} = \chi_{\text{benceno}}$$

Sustituyendo datos, resulta:

$$\chi_{\text{benceno}} = \frac{1,205 \text{ g}}{1,273 \text{ g}} = 0,947$$

La fracción molar del soluto será:  $\chi_{\text{sol}} = 1 - 0,947 = 0,053$ .

A partir del concepto de fracción molar, por simples operaciones, tendremos:

$$\chi_{\text{sol}} = \frac{\text{n.º de moles de soluto}}{\text{n.º total de moles}}$$

$$0,053 = \frac{\frac{10}{M}}{\frac{10}{M} + \frac{100}{78}}$$

de donde:

$$M = 139,36 \approx \boxed{139}$$

- 3.52. A 50 °C las presiones de vapor del benceno y de la acetona son 271 mm y 603 mm de Hg, respectivamente. Calcular la presión de vapor de una mezcla ideal formada por cantidades equimoleculares de benceno y acetona.

**Solución:** Las fracciones molares del benceno y de la acetona en la disolución son:  $\chi_{\text{benceno}} = 0,5$ ;  $\chi_{\text{acetona}} = 0,5$ , ya que ambas sustancias se encuentran presentes en cantidades equimoleculares. Aplicando la ley de Dalton, tenemos:

$$\begin{aligned} P &= P_{\text{benceno}} \cdot \chi_{\text{benceno}} + P_{\text{acetona}} \cdot \chi_{\text{acetona}} = \\ &= 271 \text{ mm Hg} \cdot 0,5 + 603 \text{ mm Hg} \cdot 0,5 = \boxed{437 \text{ mm Hg}} \end{aligned}$$

- 3.53. A 20 °C las presiones de vapor del acetato y del propionato de etilo son, respectivamente, 72,8 y 27,7 mm de Hg. Hallar la presión de vapor, a esa misma temperatura, de una mezcla ideal formada por 50 g de acetato y 25 g de propionato.

**Solución:** Las fracciones molares correspondientes al acetato y al propionato son:

$$\begin{aligned}\chi_{\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3} &= \frac{n_{\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3}}{n_{\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3} + n_{\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3}} = \\ &= \frac{\frac{50}{88}}{\frac{50}{88} + \frac{25}{102}} = \frac{0,5682}{0,5682 + 0,2451} = \frac{0,5682}{0,8133} = 0,6986\end{aligned}$$

$$\chi_{\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3} = 1 - \chi_{\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3} = 1 - 0,6986 = 0,3014$$

Por tanto, la presión de vapor de la mezcla será:

$$\begin{aligned}P &= P_{\text{acetato}} \cdot \chi_{\text{acetato}} + P_{\text{propionato}} \cdot \chi_{\text{propionato}} = \\ &= 72,8 \text{ mm Hg} \cdot 0,6986 + 27,7 \text{ mm Hg} \cdot 0,3014 = \boxed{59,20 \text{ mm Hg}}\end{aligned}$$

3.54. *Calcular las fracciones molares y la composición, en tanto por ciento, del vapor en equilibrio a 70 °C con una disolución de etanol (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>OH) en agua al 50 % en peso, sabiendo que a dicha temperatura las presiones de vapor del etanol y del agua son, respectivamente, 542 mm y 233,7 mm Hg.*

**Solución:** Hallemos, en primer lugar, las fracciones molares del etanol y del agua:

$$\begin{aligned}\chi_{\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} &= \frac{n_{\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}}{n_{\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\frac{50}{46}}{\frac{50}{46} + \frac{50}{18}} = \\ &= \frac{1,08696}{1,08696 + 2,77778} = 0,28125\end{aligned}$$

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - \chi_{\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} = 1 - 0,28125 = 0,71875$$

Las presiones de vapor parciales de cada componente en la fase líquida son:

$$P_{\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} = 542 \text{ mm Hg} \cdot 0,28125 = 152,4375 \text{ mm Hg}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 233,7 \text{ mm Hg} \cdot 0,71875 = 167,9719 \text{ mm Hg}$$

y la presión de vapor de la disolución:

$$\begin{aligned}P &= P_{\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 152,4375 \text{ mm Hg} + 167,9719 \text{ mm Hg} = \\ &= 320,4094 \text{ mm Hg}\end{aligned}$$

Por tanto, las fracciones molares del etanol y del agua en la fase vapor serán:

$$\chi_{\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}}^{\text{vapor}} = \frac{P_{\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}}}{P} = \frac{152,4375 \text{ mm Hg}}{320,4094 \text{ mm Hg}} = \boxed{0,4758}$$

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vapor}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P} = \frac{167,9719 \text{ mm Hg}}{320,4094 \text{ mm Hg}} = \boxed{0,5242}$$

Compruébese cómo:  $\chi_{\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}}^{\text{vapor}} + \chi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vapor}} = 1$ .

Los porcentajes de cada componente en la fase vapor son:

$$\begin{aligned} \% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH} &= \frac{0,4758 \text{ moles C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \frac{46 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{0,4758 \text{ moles C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \frac{46 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}} + 0,5242 \text{ moles H}_2\text{O} \cdot \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}}} \\ &\cdot 100 = \boxed{69,88 \% \text{ de C}_2\text{H}_5\text{OH}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ H}_2\text{O} &= \frac{0,5242 \text{ moles H}_2\text{O} \cdot \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}}}{0,4758 \text{ moles C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \frac{46 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}} + 0,5242 \text{ moles H}_2\text{O} \cdot \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}}} \\ &\cdot 100 = \boxed{30,12 \% \text{ de H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

3.55. Se prepara una disolución de benceno-tolueno a 20 °C, siendo 0,25 la fracción molar del benceno en la disolución. La presión de vapor del benceno puro, a 20 °C, es 75 mm Hg y la del tolueno, a esa temperatura, 22 mm Hg. Calcular:

- la presión parcial de vapor correspondiente a cada componente;
- la presión de vapor de la disolución;
- la fracción molar de cada componente en el vapor.

Solución:

- Por aplicación de la ley de Raoult ( $P = P_o \cdot \chi_d$ ):

$$P_{\text{benceno}} = 75 \text{ mm Hg} \cdot 0,25 = \boxed{18,75 \text{ mm Hg}}$$

La fracción molar del tolueno será:

$$\chi_{\text{tolueno}} = 1 - \chi_{\text{benceno}} = 1 - 0,25 = 0,75$$

$$P_{\text{tolueno}} = 22 \text{ mm Hg} \cdot 0,75 = \boxed{16,5 \text{ mm Hg}}$$

b) Por aplicación de la ley de Dalton:

$$P_{\text{total}} = P_{\text{benceno}} + P_{\text{tolueno}} = 18,75 \text{ mm Hg} + 16,5 \text{ mm Hg} = \boxed{35,25 \text{ mm Hg}}$$

c) La composición del vapor en equilibrio con la disolución vendrá dada por:

$$\chi_{\text{benceno}}^{\text{vapor}} = \frac{P_{\text{benceno}}}{P_{\text{total}}} = \frac{18,75 \text{ mm Hg}}{35,25 \text{ mm Hg}} = \boxed{0,532}$$

$$\chi_{\text{tolueno}}^{\text{vapor}} = \frac{P_{\text{tolueno}}}{P_{\text{total}}} = \frac{16,5 \text{ mm Hg}}{35,25 \text{ mm Hg}} = \boxed{0,468}$$

3.56. *¿Por qué se derrite la nieve al esparcir sal común sobre ella?*

**Solución:** Al añadir sal común a la nieve o al hielo, la sal se va disolviendo en ella, produciéndose un descenso de temperatura, hasta que se llega a alcanzar el punto eutéctico de la mezcla (22,4 % de NaCl;  $-21^\circ\text{C}$  de temperatura).

3.57. *A  $50^\circ\text{C}$  la presión de vapor del benceno es 269,3 mm de Hg. Calcular, a la misma temperatura, la presión de vapor de una disolución que contiene 1,26 g de naftaleno ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ) en 25,07 g de benceno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ).*

**Solución:** La fracción molar del benceno en la disolución es:

$$\chi_{\text{C}_6\text{H}_6} = \frac{n_{\text{C}_6\text{H}_6}}{n_{\text{C}_{10}\text{H}_8} + n_{\text{C}_6\text{H}_6}} = \frac{\frac{25,07}{78}}{\frac{25,07}{78} + \frac{1,26}{128}} = 0,97028$$

Conocida esta fracción molar, se puede calcular la presión de vapor de la disolución, que vendrá dada por la ley de Raoult:

$$P = P_o \cdot \chi_d = 269,3 \text{ mm Hg} \cdot 0,97028 = \boxed{261,3 \text{ mm Hg}}$$

3.58. *Se disuelve sacarosa en agua hasta conseguir una concentración 0,5 m de soluto. Teniendo en cuenta que las constantes molales ebulloscópica y crioscópica del agua valen, respectivamente, 0,52 y  $1,86 \frac{^\circ\text{C} \cdot \text{kg}}{\text{mol}}$ , deducir los puntos de ebullición y de congelación de la disolución preparada.*

**Solución:** El aumento ebulloscópico viene dado por:

$$\Delta t = K_e \cdot m = 0,52 \frac{^\circ\text{C} \cdot \text{kg}}{\text{mol}} \cdot 0,5 \frac{\text{moles}}{\text{kg}} = 0,26^\circ\text{C}$$

El punto de ebullición de la disolución será:

$$P.E. = 100\text{ }^{\circ}\text{C} + 0,26\text{ }^{\circ}\text{C} = \boxed{100,26\text{ }^{\circ}\text{C}}$$

El descenso crioscópico viene dado por:

$$\Delta t = K_c \cdot m = 1,86 \frac{^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg}}{\text{mol}} \cdot 0,5 \frac{\text{moles}}{\text{kg}} = 0,93\text{ }^{\circ}\text{C}$$

El punto de congelación valdrá:

$$P.C. = 0\text{ }^{\circ}\text{C} - 0,93\text{ }^{\circ}\text{C} = \boxed{-0,93\text{ }^{\circ}\text{C}}$$

- 3.59. (\*) *Se disuelven 250 g de sacarosa ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) en 3 litros de agua. ¿A qué temperatura congelará la anterior disolución? ¿Qué presión de vapor ejercerá esa disolución a  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ , si la presión de vapor del agua pura a dicha temperatura vale 118 mm de Hg?*

**Solución:** La molalidad de la disolución de sacarosa es:

$$\begin{aligned} m &= \frac{250\text{ g C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}{3\text{ kg H}_2\text{O}} \cdot \frac{1\text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}{342\text{ g C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = \\ &= 0,2437 \frac{\text{moles C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}{\text{kg H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

Por tanto, de acuerdo con la ley de Raoult, el descenso en el punto de congelación del disolvente (agua) será:

$$\Delta t = k_c \cdot m = 1,86 \frac{^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg}}{\text{mol}} \cdot 0,2437 \frac{\text{moles}}{\text{kg}} = 0,453\text{ }^{\circ}\text{C}$$

siendo el punto de congelación de la disolución:

$$P.C. = 0\text{ }^{\circ}\text{C} - 0,453\text{ }^{\circ}\text{C} = \boxed{-0,453\text{ }^{\circ}\text{C}}$$

Calculemos, ahora, la fracción molar del agua en la disolución:

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}} = \frac{\frac{3\ 000}{18}}{\frac{3\ 000}{18} + \frac{250}{342}} = 0,99563$$

La presión de vapor de la disolución será:

$$P = P_o \cdot \chi_d = 118\text{ mm Hg} \cdot 0,99563 = \boxed{117,5\text{ mm Hg}}$$

- 3.60. (\*) *El radiador de un automóvil contiene 5 kg de agua. Calcular cuántos gramos de glicerina hay que añadir para que la disolución no congele hasta  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La masa molecular de la glicerina es 92.*

**Solución:** De acuerdo con la ley de Raoult, la molalidad de la disolución será:

$$m = \frac{\Delta t}{K_c} = \frac{10 \text{ }^\circ\text{C}}{1,86 \frac{\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{kg}}{\text{mol}}} = 5,376 \frac{\text{moles glicerina}}{\text{kg H}_2\text{O}}$$

Por tanto, la cantidad de glicerina que es necesario disolver en 5 kg de agua es:

$$5 \text{ kg H}_2\text{O} \cdot \frac{5,376 \text{ moles glicerina}}{1 \text{ kg H}_2\text{O}} \cdot \frac{92 \text{ g glicerina}}{1 \text{ mol glicerina}} = \boxed{2\,473 \text{ g de glicerina}}$$

- 3.61. (\*) *Calcular la masa molecular de una sustancia, tal que al disolver 50 g de ella en 1 litro de agua se consigue una disolución que tiene un punto de ebullición de 100,6 °C.*

**Solución:** La molalidad de la disolución es:

$$m = \frac{\Delta t}{K_c} = \frac{0,6 \text{ }^\circ\text{C}}{0,52 \frac{\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{kg}}{\text{mol}}} = 1,154 \frac{\text{moles soluto}}{\text{kg H}_2\text{O}}$$

Teniendo en cuenta el concepto de molalidad, resulta:

$$\frac{50 \text{ g soluto}}{1 \text{ kg H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mol soluto}}{M \text{ g soluto}} = 1,154 \frac{\text{moles soluto}}{\text{kg H}_2\text{O}}$$

de donde:

$$\boxed{M = 43,3}$$

También se puede calcular la masa molecular del soluto aplicando la fórmula:

$$M = K_c \cdot \frac{m \cdot 1\,000}{m' \cdot \Delta t}$$

donde  $m$  es la masa de soluto y  $m'$  la de disolvente.

Por tanto:

$$M = 0,52 \frac{\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{kg}}{\text{mol}} \cdot \frac{50 \text{ g} \cdot 1\,000 \text{ g/kg}}{1\,000 \text{ g} \cdot 0,6 \text{ }^\circ\text{C}} = 43,3 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = \boxed{43,3}$$

- 3.62. *Tenemos dos vasijas: una con agua de lluvia y otra con agua de mar. ¿Cuál es más fácil de congelar y por qué?*

**Solución:** Es más fácil de congelar el agua de lluvia, ya que las sales disueltas en el agua del mar, de acuerdo con la ley de Raoult, disminuyen el punto de congelación.

- 3.63. Una disolución de 2,387 g de glicerina en 100 cm<sup>3</sup> de agua congela a - 0,48 °C. ¿Cuál es la masa molecular de la glicerina?

**Solución:** La molalidad de la disolución es:

$$m = \frac{\Delta t}{K_c} = \frac{0,48 \text{ }^\circ\text{C}}{1,86 \frac{\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{kg}}{\text{mol}}} = 0,258 \frac{\text{moles glicerina}}{\text{kg H}_2\text{O}}$$

Por otra parte:

$$\frac{2,387 \text{ g glicerina}}{0,1 \text{ kg H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mol glicerina}}{M \text{ g glicerina}} = 0,258 \frac{\text{moles glicerina}}{\text{kg H}_2\text{O}}$$

de donde resulta:

$$M = 92,5$$

O también:

$$M = K_c \cdot \frac{m \cdot 1\,000}{m' \cdot \Delta t} = 1,86 \frac{\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{kg}}{\text{mol}} \cdot \frac{2,387 \text{ g} \cdot 1\,000 \text{ g/kg}}{100 \text{ g} \cdot 0,48 \text{ }^\circ\text{C}} =$$

$$= 92,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = \boxed{92,5}$$

- 3.64. Una disolución de 1,1 g de un compuesto disueltos en 20 g de benceno tiene un punto de ebullición de 80,92 °C. El punto de ebullición del benceno puro es 80,08 °C y la constante ebulloscópica de este disolvente es 2,53 °C · kg/mol. Calcular la masa molecular del cuerpo disuelto.

**Solución:** Aplicando la fórmula mencionada en los problemas anteriores, como  $\Delta t = 80,92 \text{ }^\circ\text{C} - 80,08 \text{ }^\circ\text{C} = 0,84 \text{ }^\circ\text{C}$ , tenemos:

$$M = K_e \cdot \frac{m \cdot 1\,000}{m' \cdot \Delta t} = 2,53 \frac{\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{kg}}{\text{mol}} \cdot \frac{1,1 \text{ g} \cdot 1\,000 \text{ g/kg}}{20 \text{ g} \cdot 0,84 \text{ }^\circ\text{C}} =$$

$$= 165,65 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = \boxed{165,65}$$

- 3.65. Una mezcla de 1,6 gramos de un compuesto y 25 gramos de naftaleno tiene un punto de congelación de 78,5 °C. El punto de congelación del naftaleno es 80,2 °C y su constante crioscópica 6,8 °C · kg/mol. Calcular la masa molecular del compuesto.

**Solución:** La disminución en el punto de fusión del naftaleno es:

$$\Delta t = 80,2 \text{ }^\circ\text{C} - 78,5 \text{ }^\circ\text{C} = 1,7 \text{ }^\circ\text{C}$$

Por lo tanto:

$$M = K_c \cdot \frac{m \cdot 1000}{m' \cdot \Delta t} = 6,8 \frac{^\circ\text{C} \cdot \text{kg}}{\text{mol}} \cdot \frac{1,6 \text{ g} \cdot 1000 \text{ g/kg}}{25 \text{ g} \cdot 1,7 ^\circ\text{C}} = \\ = 256 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = \boxed{256}$$

- 3.66. Cuando se disuelven 1,43 gramos de azufre en 21,1 gramos de sulfuro de carbono se observa un aumento ebulloscópico de  $0,63 ^\circ\text{C}$ . La constante ebulloscópica molar del sulfuro de carbono es  $K_e = 2,37 ^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol}$ . Deducir la masa molecular del azufre y la constitución de su molécula.

**Solución:** Aplicando la expresión ya conocida:

$$M = K_e \cdot \frac{m \cdot 1000}{m' \cdot \Delta t}$$

tendremos:

$$M = 2,37 \frac{^\circ\text{C} \cdot \text{kg}}{\text{mol}} \cdot \frac{1,43 \text{ g} \cdot 1000 \text{ g/kg}}{21,1 \text{ g} \cdot 0,63 ^\circ\text{C}} = \boxed{254,95 \text{ g/mol}}$$

La masa molecular del azufre, aproximadamente, es 255.

Como la masa atómica del azufre es 32, podemos deducir la constitución de una de sus moléculas:

$$\text{Número de átomos} = \frac{\text{masa molecular}}{\text{masa atómica}} = \frac{255}{32} = 7,97 \approx \boxed{8}$$

En efecto, la molécula de azufre es octoatómica.

- 3.67. Una disolución de agua oxigenada cuya concentración centesimal es del 2,86 % congela a  $-1,61 ^\circ\text{C}$ . Deducir la masa molecular del agua oxigenada.

**Solución:** Recordando el concepto de concentración centesimal, deducimos que por 2,86 gramos de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (soluto) hay 97,14 gramos de agua (disolvente).

Por tanto:

$$M = K_c \cdot \frac{m \cdot 1000}{m' \cdot \Delta t} = \\ = 1,86 \frac{^\circ\text{C} \cdot \text{kg}}{\text{mol}} \cdot \frac{2,86 \text{ g} \cdot 1000 \text{ g/kg}}{97,14 \text{ g} \cdot 1,61 ^\circ\text{C}} = \boxed{34 \text{ g/mol}}$$

La masa molecular del agua oxigenada es 34.

- 3.68. Una disolución acuosa contiene 1,71 g de soluto en 150 g de agua. Si la disolución hierve a  $100,022 ^\circ\text{C}$ , ¿cuál es la masa molecular del soluto?

**Solución:** La molalidad de la disolución es:

$$m = \frac{1,71 \text{ g soluto}}{0,150 \text{ kg H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mol soluto}}{M \text{ g soluto}} = \frac{11,4}{M} \text{ moles soluto/kg H}_2\text{O}$$

Aplicando la ley de Raoult ( $\Delta t = K_e \cdot m$ ), tenemos:

$$0,022 \text{ }^\circ\text{C} = 0,52 \frac{^\circ\text{C} \cdot \text{kg}}{\text{mol}} \cdot \frac{11,4 \text{ moles}}{M \text{ kg}}$$

de donde:

$$M = \frac{0,52 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol} \cdot 11,4 \text{ moles/kg}}{0,022 \text{ }^\circ\text{C}} = 269,5 \approx \boxed{270}$$

O también:

$$\begin{aligned} M &= K_e \cdot \frac{m \cdot 1000}{m' \cdot \Delta t} = 0,52 \frac{^\circ\text{C} \cdot \text{kg}}{\text{mol}} \cdot \frac{1,71 \text{ g} \cdot 1000 \text{ g/kg}}{150 \text{ g} \cdot 0,022 \text{ }^\circ\text{C}} = \\ &= 270 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = \boxed{270} \end{aligned}$$

- 3.69. Una disolución de 6,84 gramos de sacarosa en 200 g de agua solidifica a  $-0,186 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se sabe que la sacarosa contiene 42,1 % de carbono, 6,44 % de hidrógeno y 51,5 % de oxígeno. Deducir su fórmula.

**Solución:** Calcularemos, en primer lugar, su masa molecular:

$$\begin{aligned} M &= K_c \cdot \frac{m \cdot 1000}{m' \cdot \Delta t} = 1,86 \frac{^\circ\text{C} \cdot \text{kg}}{\text{mol}} \cdot \frac{6,84 \text{ g} \cdot 1000 \text{ g/kg}}{200 \text{ g} \cdot 0,186 \text{ }^\circ\text{C}} = \\ &= 342 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 342 \end{aligned}$$

El número de átomos de cada elemento presentes en una molécula de sacarosa es:

$$\text{Número de átomos de C} = \frac{42,1 \cdot 342}{12 \cdot 100} = 11,998 \approx 12$$

$$\text{Número de átomos de H} = \frac{6,44 \cdot 342}{1 \cdot 100} = 22,02 \approx 22$$

$$\text{Número de átomos de O} = \frac{51,5 \cdot 342}{16 \cdot 100} = 11,008 = 11$$

Luego, la fórmula de la sacarosa será  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ .

- 3.70. Se observa que una disolución de 1,483 gramos de nitrato de magnesio en 50 gramos de agua congela a  $-0,96 \text{ }^\circ\text{C}$ . ¿Cuál es el grado de disociación de la sal?

**Solución:** La molalidad de la disolución de nitrato de magnesio es:

$$m = \frac{1,483 \text{ g Mg(NO}_3)_2}{50 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mol Mg(NO}_3)_2}{148,3 \text{ g Mg(NO}_3)_2} \cdot \frac{1\,000 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ kg H}_2\text{O}} = \\ = 0,2 \frac{\text{moles Mg(NO}_3)_2}{\text{kg H}_2\text{O}}$$

Si dicha sal en disolución estuviese formada por moléculas, el descenso del punto de congelación sería:

$$\Delta t' = K_c \cdot m = 1,86 \frac{^\circ\text{C} \cdot \text{kg}}{\text{mol}} \cdot 0,2 \frac{\text{moles}}{\text{kg}} = 0,372 \text{ }^\circ\text{C}$$

Como el valor real es:  $\Delta t = 0,96 \text{ }^\circ\text{C}$ , podemos calcular fácilmente el llamado factor de van't Hoff,  $i$ :

$$i = \frac{\Delta t}{\Delta t'} = \frac{0,96 \text{ }^\circ\text{C}}{0,372 \text{ }^\circ\text{C}} = 2,58$$

Este factor está relacionado con el grado de disociación de la sal,  $\alpha$ , mediante la expresión:

$$\alpha = \frac{i - 1}{v - 1}$$

Como el nitrato de magnesio en disolución se disocia según:



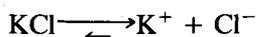
se cumplirá que:  $v = 3$ .

Por tanto:

$$\alpha = \frac{2,58 - 1}{3 - 1} = \boxed{0,79}$$

3.71. *El cloruro de potasio es un compuesto iónico. Suponiendo que al disolver 12 gramos de esta sal en 200 gramos de agua el cloruro de potasio se disocia totalmente, ¿cuál será el aumento que experimentará el punto de ebullición del agua?*

**Solución:** En disolución acuosa el cloruro de potasio se disocia según:



Si la disociación es total,  $\alpha = 1$ . Como  $\alpha = \frac{i - 1}{v - 1}$ , dado que en este caso  $v = 2$ , resulta:  $i = 2$ .

Por tanto, la concentración iónica molal total de la disolución es:

$$m = \frac{12 \text{ g KCl}}{200 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mol KCl}}{74,6 \text{ g KCl}} \cdot \frac{2 \text{ moles iones}}{1 \text{ mol KCl}} \cdot \frac{1\,000 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ kg H}_2\text{O}} = \\ = 1,61 \frac{\text{moles iones}}{\text{kg H}_2\text{O}}$$

y el aumento que experimenta el punto de ebullición del agua:

$$\Delta t = K_e \cdot m = 0,52 \frac{^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg}}{\text{mol}} \cdot 1,61 \frac{\text{moles}}{\text{kg}} = \boxed{0,84^{\circ}\text{C}}$$

- 3.72. Una disolución de 6,66 g de cloruro de calcio en 300 g de agua congela a  $-0,925^{\circ}\text{C}$ . Hallar el grado de disociación aparente del cloruro de calcio a esta temperatura.

**Solución:** La molalidad de la disolución de cloruro de calcio es:

$$m = \frac{6,66 \text{ g CaCl}_2}{300 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mol CaCl}_2}{111 \text{ g CaCl}_2} \cdot \frac{1 \text{ 000 g H}_2\text{O}}{1 \text{ kg H}_2\text{O}} = 0,2 \frac{\text{moles CaCl}_2}{\text{kg H}_2\text{O}}$$

Si dicha sal en disolución estuviese formada por moléculas, el descenso del punto de congelación sería:

$$\Delta t' = 1,86 \frac{^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg}}{\text{mol}} \cdot 0,2 \frac{\text{moles}}{\text{kg}} = 0,372^{\circ}\text{C}$$

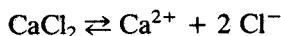
Como el valor real es:  $\Delta t = 0,925^{\circ}\text{C}$ , podemos calcular fácilmente el factor de van't Hoff:

$$i = \frac{\Delta t}{\Delta t'} = \frac{0,925^{\circ}\text{C}}{0,372^{\circ}\text{C}} = 2,48$$

Este factor está relacionado con el grado de disociación,  $\alpha$ , mediante la expresión:

$$\alpha = \frac{i - 1}{v - 1}$$

Como el cloruro de calcio en disolución se disocia según:



se cumplirá que  $v = 3$ .

Por tanto:

$$\alpha = \frac{2,48 - 1}{3 - 1} = \boxed{0,74}$$

- 3.73. ¿Por qué los peces de agua salada se mueren si se introducen en agua dulce?

**Solución:** El agua dulce y el agua salada no son isotónicas, originando graves trastornos a las células de los peces habituados a vivir en agua salada, dada la permeabilidad de la membrana celular al agua pura.

- 3.74. Si se riega una planta de una maceta con agua salada, se vuelve mustia. ¿Por qué?

**Solución:** El agua de la planta atraviesa, por ósmosis, las células de sus raíces, saliendo al exterior, donde la disolución es más concentrada. Por consiguiente, las células experimentan el fenómeno de la plasmólisis y la planta se mustia.

3.75. *¿Por qué se hinchan las ciruelas pasas cuando se introducen en agua?*

**Solución:** La piel de las ciruelas es una membrana semipermeable. Al introducir las ciruelas en agua, como los jugos de su interior son hipertónicos respecto al agua, esta atraviesa la membrana produciendo fenómenos de turgencia.

3.76. *¿Por qué una lluvia prolongada estropea una cosecha de cerezas?*

**Solución:** La razón es la misma que la explicada en la cuestión anterior. Al atravesar el agua la piel de las cerezas, ésta se agrieta a causa del hinchamiento.

3.77. *¿Qué volumen ocupará 1 mol de un cuerpo disuelto para ejercer una presión osmótica de 1 atmósfera a 0 °C?*

**Solución:** Aplicando la ecuación de van't Hoff ( $\pi \cdot V = n \cdot R \cdot T$ ), tenemos:

$$1 \text{ atm} \cdot V = 1 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 273 \text{ K}$$

de donde:

$$V = 22,4 \text{ litros}$$

Efectivamente, se comportaría como 1 mol de una sustancia gaseosa en condiciones normales. El volumen molar normal es 22,4 litros.

3.78. *Se disuelve sacarosa ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) en agua hasta conseguir una concentración de 17,1 g/litro. ¿Qué presión osmótica ejercerá esa disolución a la temperatura de 15 °C?*

**Solución:** La masa molecular de la sacarosa es 342. Aplicando la ecuación de van't Hoff ( $\pi \cdot V = \frac{a}{M} R \cdot T$ ), tenemos:

$$\pi \cdot 1 \text{ l} = \frac{17,1 \text{ g}}{342 \text{ g/mol}} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 288 \text{ K}$$

de donde:

$$\pi = 1,18 \text{ atm}$$

3.79. *Se prepara una disolución de una sustancia no iónica con una concentración de 77,4 g/litro y se observa que, a la temperatura de 25 °C, ejerce una presión osmótica de 10,5 atmósferas. Deducir la masa molecular de la sustancia disuelta.*

**Solución:** Según la ecuación de van't Hoff ( $\pi \cdot V = \frac{a}{M} R \cdot T$ ):

$$M = \frac{a \cdot R \cdot T}{\pi \cdot V} = \frac{77,4 \text{ g} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K}}{10,5 \text{ atm} \cdot 1 \text{ l}} = 180 \text{ g/mol}$$

Por tanto:

$$\boxed{M = 180}$$

- 3.80. *Determinar la concentración, en g/litro, de una disolución de glucosa que, a 10 °C, tiene una presión osmótica de 2,6 atm.*

**Solución:** La masa molecular de la glucosa,  $C_6H_{12}O_6$ , es 180. Aplicando la ecuación de van't Hoff:  $\pi \cdot V = \frac{a}{M} R \cdot T$ , tenemos:

$$\frac{a}{V} = \frac{\pi \cdot M}{R \cdot T} = \frac{2,6 \text{ atm} \cdot 180 \text{ g/mol}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 283 \text{ K}} = \boxed{20,17 \text{ g/l}}$$

- 3.81. *Se disuelve 1 gramo de una sustancia no ionizable, de masa molecular 93, hasta formar 60 cm<sup>3</sup> de disolución acuosa. ¿Cuál será, a 0 °C, la presión osmótica de esta disolución?*

**Solución:** De acuerdo con la ecuación de van't Hoff, tenemos:

$$\pi = \frac{a \cdot R \cdot T}{M \cdot V} = \frac{1 \text{ g} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 273 \text{ K}}{93 \text{ g/mol} \cdot 0,06 \text{ l}} = \boxed{4 \text{ atm}}$$

- 3.82. (\*) *¿Cuántos gramos de sacarosa ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) por litro deberá contener una disolución para que sea isotónica con una disolución de glucosa ( $C_6H_{12}O_6$ ) de 1,8 g/l?*

**Solución:** Las presiones osmóticas  $\left( \pi = \frac{a \cdot R \cdot T}{V \cdot M} \right)$  de ambas disoluciones han de ser iguales.

Para la disolución de glucosa:

$$\pi_1 = \frac{1,8 \text{ g/l} \cdot R \cdot T}{180 \text{ g/mol}} = 10^{-2} R \cdot T \quad [1]$$

y para la de sacarosa:

$$\pi_2 = \frac{a}{V} \cdot \frac{R \cdot T}{342 \text{ g/mol}} = \frac{a \cdot R \cdot T}{V \cdot 342} \quad [2]$$

Igualando las ecuaciones [1] y [2], tenemos:

$$10^{-2} R \cdot T = \frac{a \cdot R \cdot T}{V \cdot 342}$$

de donde:

$$\frac{a}{V} = 3,42 \text{ g C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}/\text{litro}$$

- 3.83. Calcular la presión osmótica de una disolución de cloruro de sodio a 25 °C, que contiene 2,5 g de NaCl en 100 cm<sup>3</sup> de agua, si el factor osmótico *i* de van't Hoff es igual a 1,83.

**Solución:**

$$\pi = i \cdot \frac{a \cdot R \cdot T}{M \cdot V} = 1,83 \cdot \frac{2,5 \text{ g} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K}}{58,5 \text{ g/mol} \cdot 0,1 \text{ l}} = \boxed{19,11 \text{ atm}}$$

- 3.84. Un gramo de sacarosa (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>) está disuelto en 100 cm<sup>3</sup> de agua a la temperatura de 13 °C. Hallar los gramos de nitrato de cinc disueltos en 100 cm<sup>3</sup> de agua que forman una disolución isotónica con la anterior, teniendo en cuenta que a 13 °C el nitrato de cinc está ionizado el 77 %.

**Solución:** La presión osmótica de la disolución de sacarosa es:

$$\pi = \frac{a \cdot R \cdot T}{M \cdot V} = \frac{1 \text{ g} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 286 \text{ K}}{342 \text{ g/mol} \cdot 0,1 \text{ l}} = 0,6857 \text{ atm}$$

Por otra parte, el nitrato de cinc en disolución se disocia según:



cumpléndose que:  $\nu = 3$ . Como  $\alpha = 0,77$ , el factor *i* de van't Hoff valdrá:  $i = (\nu - 1)\alpha + 1 = (3 - 1) \cdot 0,77 + 1 = 2,54$ .

Designemos por *a* la masa de nitrato de cinc que debemos disolver. Aplicando la ecuación de van't Hoff, tenemos:

$$\frac{a}{189,37 \text{ g/mol}} \cdot \frac{2,54 \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 286 \text{ K}}{0,1 \text{ l}} = 0,6857 \text{ atm}$$

de donde:

$$\boxed{a = 0,218 \text{ g de Zn}(\text{NO}_3)_2}$$

**Nota:** Dado que ambas disoluciones son muy diluidas, se puede considerar  $V = 0,1$  litros.

- 3.85. a) La solubilidad del yodo en cloroformo es 250 veces mayor que en el agua. Si se tiene una disolución acuosa de yodo y se le añade un volumen igual de cloroformo, ¿qué concentración de yodo queda en la fase acuosa?
- b) Mediante un embudo de decantación se separan las dos fases y a la disolución acuosa se le agrega otra cantidad igual de cloroformo, ¿cuál es la nueva concentración de yodo en el agua?

**Solución:**

- a) Como la relación de concentraciones ha de ser igual a la de solubilidades:

$$\frac{C_{\text{yodo en cloroformo}}}{C_{\text{yodo en agua}}} = \frac{250}{1}$$

de modo que la concentración de yodo en agua será  $\frac{1}{250}$  veces la concentración de yodo en cloroformo; por tanto, la concentración de yodo que queda en la capa acuosa viene a ser  $\frac{1}{251}$  de la primitiva.

- b) Por un razonamiento similar, la concentración de yodo en la capa acuosa tras la segunda extracción será  $\frac{1}{251}$  de la anterior. Por tanto:

$$C_{2.ª \text{ extracción}} = C_{\text{inicial}} \cdot \frac{1}{251} \cdot \frac{1}{251} = \frac{C_{\text{inicial}}}{63\,000}$$

- 3.86. El agua y el disulfuro de carbono son dos disolventes no miscibles del yodo. En una experiencia realizada a 18 °C se observó que las concentraciones de yodo en la capa de agua y en la de CS<sub>2</sub> fueron:

	Capa de agua	Capa de disulfuro de carbono
Muestra 1	0,16 g/l	66 g/l
Muestra 2	0,10 g/l	41 g/l

Deducir la solubilidad relativa del yodo en agua y en disulfuro de carbono.

**Solución:** Relación de concentraciones en la primera muestra:

$$\frac{0,16 \text{ g/l}}{66 \text{ g/l}} = 2,424 \cdot 10^{-3}$$

Relación de concentraciones en la segunda muestra:

$$\frac{0,10 \text{ g/l}}{41 \text{ g/l}} = 2,439 \cdot 10^{-3}$$

Valor medio:  $2,431 \cdot 10^{-3}$ .

Por tanto:

$$\frac{\text{Solubilidad del yodo en agua}}{\text{Solubilidad del yodo en CS}_2} = 2,431 \cdot 10^{-3} = \frac{1}{411}$$

Es decir: **la solubilidad del yodo en agua es aproximadamente 410 veces menor que en disulfuro de carbono.**

3.87. *El coeficiente de reparto del yodo entre el disulfuro de carbono y el agua es 410. En 100 ml de una disolución acuosa hay 0,03 g de yodo. Si se agita en un embudo de decantación con 30 ml de sulfuro de carbono, ¿qué cantidad de yodo quedará en la fase acuosa?*

*Si el tratamiento se hace en tres veces, con 10 ml de disulfuro de carbono en cada vez, ¿cuánto yodo quedaría al final disuelto en el agua?*

*Comparar ambos resultados y relacionarlos con la vieja regla de laboratorio de que es mejor lavar muchas veces con poco disolvente (agua, en general) que pocas con mucho.*

**Solución:** La cantidad de yodo que queda en la primera fase viene dada por ley de distribución de Nernst:

$$m_1 = m \cdot \frac{V_1}{V_1 + K \cdot V_2}$$

en la que:

- $m$  = número de gramos de soluto (yodo) disueltos inicialmente en el disolvente 1 ( $\text{H}_2\text{O}$ );
- $K$  = coeficiente de reparto;
- $V_1$  = volumen del disolvente 1 ( $\text{H}_2\text{O}$ );
- $V_2$  = volumen del disolvente 2 ( $\text{CS}_2$ ), no miscible con el 1;
- $m_1$  = masa de soluto que queda en el disolvente 1, una vez efectuada la primera extracción.

Aplicando la fórmula anterior, tenemos:

$$m_1 = m \cdot \frac{V_1}{V_1 + K \cdot V_2} = 0,03 \text{ g I}_2 \cdot \frac{100 \text{ ml}}{100 \text{ ml} + 410 \cdot 30 \text{ ml}} =$$
$$= 2,42 \cdot 10^{-4} \text{ g I}_2 = \boxed{0,242 \text{ mg I}_2}$$

Si el tratamiento se hace en tres veces:

$$m_{1(3^{\circ})} = m \cdot \left( \frac{V_1}{V_1 + K \cdot V_2} \right)^n = 0,03 \text{ g I}_2 \cdot \left( \frac{100 \text{ ml}}{100 \text{ ml} + 410 \cdot 10 \text{ ml}} \right)^3 =$$
$$= 4,049 \cdot 10^{-7} \text{ g I}_2 = \boxed{0,4049 \text{ } \mu\text{g I}_2}$$

Se puede comprobar cómo la extracción en varias veces se traduce en un mejor resultado cuantitativo, lo cual está de acuerdo con la vieja regla de laboratorio de que es mejor lavar muchas veces con poco disolvente que pocas con mucho.

- 3.88.  $100 \text{ cm}^3$  de una disolución de  $\text{HCl}$  6 N contiene 1 g de ion férrico. Si se añaden  $100 \text{ cm}^3$  de éter (disolvente selectivo del  $\text{FeCl}_3$ ), ¿qué cantidad de ion férrico quedará en el primer disolvente? ( $K = 15$ ).

**Solución:**

$$m_1 = m \cdot \frac{V_1}{V_1 + K \cdot V_2} = 1 \text{ g} \cdot \frac{100 \text{ cm}^3}{100 \text{ cm}^3 + 15 \cdot 100 \text{ cm}^3} =$$

$$= 1 \text{ g} \cdot \frac{100 \text{ cm}^3}{1600 \text{ cm}^3} = \boxed{0,0625 \text{ g de Fe}^{3+}}$$

O también, como  $V_1 = V_2$ :

$$m_1 = m \cdot \frac{1}{1 + K} = 1 \text{ g} \cdot \frac{1}{1 + 15} = \boxed{0,0625 \text{ g de Fe}^{3+}}$$

- 3.89. a) Si en el problema anterior se hubieran efectuado dos extracciones con  $50 \text{ cm}^3$  de éter cada vez, ¿qué cantidad de ion férrico hubiera quedado en el ácido clorhídrico?  
 b) ¿Y si el proceso se hace mediante cuatro extracciones de  $25 \text{ cm}^3$  de éter cada una? ( $K = 15$ ).

**Solución:**

$$\text{a) } m_{1(2^{\circ})} = m \cdot \left( \frac{V_1}{V_1 + K \cdot V_2} \right)^n = 1 \text{ g} \cdot \left( \frac{100 \text{ cm}^3}{100 \text{ cm}^3 + 15 \cdot 50 \text{ cm}^3} \right)^2 =$$

$$= \boxed{0,0138 \text{ g de Fe}^{3+}}$$

$$\text{b) } m_{1(4^{\circ})} = m \cdot \left( \frac{V_1}{V_1 + K \cdot V_2} \right)^n = 1 \text{ g} \cdot \left( \frac{100 \text{ cm}^3}{100 \text{ cm}^3 + 15 \cdot 25 \text{ cm}^3} \right)^4 =$$

$$= 0,00196 \text{ g de Fe}^{3+} \approx \boxed{0,002 \text{ g de Fe}^{3+}}$$

- 3.90. Justificar que la ley de Henry es un caso particular de la ley de distribución o de reparto.

**Solución:** La expresión matemática de la ley de Henry es:  $S = k \cdot P$ , pero la solubilidad de un gas en un líquido equivale a la concentración de la disolución obtenida, y como la presión parcial de un gas es proporcional a su concentración en la fase gaseosa, la ecuación anterior se puede poner de la forma:

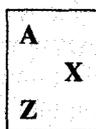
$$C_{(\text{gas en el líquido})} = k' \cdot C_{(\text{gas})}$$

expresión enteramente análoga a la de la ley de distribución.

# 4. ESTRUCTURA EXTRANUCLEAR DEL ÁTOMO. MODELOS DE RUTHERFORD Y DE BOHR-SOMMERFELD

## FORMULARIO-RESUMEN

### NOTACIÓN ISOTÓPICA



$\left\{ \begin{array}{l} X = \text{símbolo del elemento} \\ Z = \text{número atómico} \\ A = \text{número másico} \end{array} \right.$

### MEZCLAS ISOTÓPICAS

$$A = \frac{\sum A_i \cdot x_i}{100}$$

$\left\{ \begin{array}{l} A = \text{masa atómica del elemento natural} \\ A_i = \text{masa atómica de cada isótopo} \\ x_i = \text{porcentaje de cada isótopo en la mezcla} \end{array} \right.$

### ECUACIÓN DE EINSTEIN:

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2$$

### DEFECTO DE MASA:

$$\Delta m = Z \cdot m_{\text{protón}} + (A - Z) \cdot m_{\text{neutrón}} - M$$

(M = masa del núcleo;  $\Delta m$  en u; 1 u = 931,2 MeV).

### ENERGÍA DE LIGADURA O DE EMPAQUETAMIENTO:

$$E = \Delta m \cdot 931,2 \text{ (MeV)}$$

$$\text{ENERGÍA DE LIGADURA POR NUCLEÓN} = \frac{E}{A}$$

### EL ESPECTRO DEL HIDRÓGENO

#### Serie de Balmer:

$$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = R \cdot \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$\left\{ \begin{array}{l} n = \text{número entero} \\ \lambda = \text{longitud de onda de cada raya de la serie} \\ \frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = \text{número de ondas} \\ R = \text{constante de Rydberg} = 109\,740 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$

**Primer postulado de Bohr:**

$$I \cdot \omega = m \cdot v \cdot r = n \frac{h}{2\pi}$$

$I$  = momento de inercia del electrón que gira respecto al núcleo, que se supone puntual =  $m \cdot r^2$

$\omega$  = velocidad angular del electrón =  $\frac{v}{r}$

$r$  = radio de la órbita que describe el electrón

$h$  = constante de Planck =  $6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

$v$  = velocidad lineal del electrón

**Segundo postulado de Bohr:**

$$E_i - E_f = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

$E_i$  = energía del electrón en la órbita estacionaria inicial

$E_f$  = energía del electrón en la órbita estacionaria final

$\nu$  = frecuencia de la radiación

$\lambda$  = longitud de onda de la radiación

$c$  = velocidad de la luz =  $3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

**Energía total del electrón en una órbita estacionaria:**

$$E = - \frac{1}{2} \frac{e^2}{r}$$

$e$  = carga del electrón (sistema u.e.e.)  
 $r$  = radio de la órbita

**Radio de una órbita estacionaria:**

$$r = n^2 \cdot \frac{h^2}{4\pi^2 \cdot m \cdot e^2} = n^2 \cdot 0,529 \text{ \AA}$$

$n$  = número cuántico principal  
 $m$  = masa del electrón

**Longitud de onda de las rayas espectrales:**

$$\frac{1}{\lambda} = R \cdot \left( \frac{1}{J^2} - \frac{1}{K^2} \right)$$

$K > J$

$J = 1$   $K = 2, 3...$  serie de Lyman  
 $J = 2$   $K = 3, 4...$  serie de Balmer  
 $J = 3$   $K = 4, 5...$  serie de Paschen  
 $J = 4$   $K = 5, 6...$  serie de Brackett  
 $J = 5$   $K = 6, 7...$  serie de Pfund

**Ampliación para iones hidrogenoides:**

$$\frac{1}{\lambda} = Z^2 R \cdot \left( \frac{1}{J^2} - \frac{1}{K^2} \right) \quad (Z = \text{carga nuclear del ion})$$

**Espectros de rayos X. Ley de Moseley:**

$$\frac{1}{\lambda} = K \cdot (Z - s)^2 \quad (K \text{ y } s = \text{constantes distintas para cada raya})$$

$$\frac{1}{\lambda} = 82\,303 \cdot (Z - 1)^2 \quad (\text{Para la línea } \alpha \text{ de la serie } K; \lambda \text{ en cm})$$

## 4. ESTRUCTURA EXTRANUCLEAR DEL ÁTOMO. MODELOS DE RUTHERFORD Y DE BOHR-SOMMERFELD

- 4.1. *¿Quién adquiere mayor energía en un determinado campo eléctrico: un protón o un electrón? ¿Y quién mayor velocidad?*

**Solución:** Podemos distinguir dos casos:

- a) **Que ambas partículas se muevan durante el mismo tiempo.** La fuerza actuante sobre cada una de las partículas es la misma, puesto que  $F = Q \cdot E$ ; sin embargo, la aceleración adquirida por cada una, no, debido a que la masa del protón es 1 836 veces mayor que la del electrón. Por consiguiente, al cabo de un cierto tiempo igual para las dos, la velocidad del electrón es 1 836 veces mayor que la del protón, y su energía cinética será:

$$E_{c_e} = \frac{1}{2} m_e \cdot v_e^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{m_p}{1\,836} \cdot (1\,836 \cdot v_p)^2 = 1\,836 \cdot E_{c_p}$$

- b) **Que ambas partículas se desplacen entre dos puntos determinados del campo eléctrico.** En este caso, como  $E_c = Q \cdot \Delta V$ , el protón y el electrón adquirirán la misma energía cinética, siendo mayor la velocidad de aquella partícula que tenga menor masa, es decir, el electrón.

- 4.2. (\*) *En el esclarecimiento de la estructura atómica fueron de una importancia histórica transcendental las experiencias de descargas eléctricas en gases a baja presión. En relación con este tema, dar una contestación razonada a los siguientes puntos:*

- a) *¿Por qué la masa de las partículas de «rayos catódicos» no depende del gas residual y, sin embargo, sí depende de éste la masa de las partículas de los «rayos positivos»?*
- b) *¿Qué gas residual permitió a J. J. Thomson descubrir el protón?*
- c) *¿Cuál es la razón de que, aun con un solo gas residual en el tubo, haya a veces partículas de diferente masa?*

**Solución:**

- a) Con independencia de la naturaleza del gas residual, las partículas constituyentes de los «rayos catódicos» son **electrones**, cuya masa es siempre la misma. En cambio, las partículas integrantes de los «rayos positivos» son iones positivos del gas que llena el tubo de descarga, por lo que la masa de estas partículas sí depende de la naturaleza del gas.
- b) J. J. Thomson realizó experiencias en tubos de descarga con gas hidrógeno y observó que las partículas constituyentes de los rayos positivos eran, en este caso, las que más adelante recibirían el nombre de **protones**, lo que puso de manifiesto la identidad entre estas partículas y los núcleos de los átomos de hidrógeno.
- c) Cuando con un solo gas en el tubo aparecen partículas de distinta masa, ello indica la existencia de **isótopos**.

- 4.3. Calcular la velocidad de los electrones emitidos en un tubo de rayos catódicos cuando entre el ánodo y el cátodo se establece una diferencia de potencial de 10 000 V. ¿Qué energía posee cada uno de esos electrones? (La masa del electrón es  $9,1 \cdot 10^{-31}$  kg y su carga eléctrica, en valor absoluto,  $1,6 \cdot 10^{-19}$  C.)

**Solución:** La energía que posee una carga eléctrica al desplazarse entre dos puntos de un campo eléctrico a distinto potencial viene dada por la expresión:  $W = q \cdot (V_a - V_b)$ .

Por tanto:

$$W = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 10\,000 \text{ V} = \boxed{1,6 \cdot 10^{-15} \text{ J}}$$

En el supuesto de que esta energía se manifieste íntegramente como energía cinética:

$$W = \frac{m \cdot v^2}{2}$$

de donde:

$$v = \sqrt{\frac{2W}{m}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-15} \text{ J}}{9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}}} = \boxed{5,93 \cdot 10^7 \text{ m/s}}$$

**Nota:** Se desprecia la corrección relativista de la masa.

- 4.4. Un electrón, acelerado en un tubo de rayos catódicos por una diferencia de potencial de 100 V, penetra en un campo magnético de inducción 5 gauss, perpendicularmente a la dirección del campo, y se observa que describe una órbita cuyo radio mide  $6,75 \cdot 10^{-2}$  m. Deducir el valor de la carga del electrón.

**Solución:** La fuerza centrípeta que obliga al electrón a describir la órbita es la ejercida por el campo magnético sobre ese electrón en movimiento y viene dada por la expresión:

$$F = q \cdot v \cdot B \cdot \text{sen } \varphi = \frac{m \cdot v^2}{r}$$

de donde:

$$q = \frac{m \cdot v}{B \cdot \text{sen } \varphi \cdot r} \quad [1]$$

Por otra parte, la velocidad que adquiere el electrón bajo la acción del campo eléctrico viene dada por:

$$\frac{m \cdot v^2}{2} = q \cdot (V_a - V_b)$$

Por tanto:

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot q \cdot (V_a - V_b)}{m}} \quad [2]$$

Resolviendo el sistema formado por las ecuaciones [1] y [2], se tiene:

$$q = \frac{2 m \cdot (V_a - V_b)}{B^2 \cdot r^2 \cdot \text{sen}^2 \varphi}$$

Sustituyendo los datos del problema:

$$q = \frac{2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 100 \text{ V}}{(5 \cdot 10^{-4} \text{ T})^2 \cdot (6,75 \cdot 10^{-2} \text{ m})^2} = 0,016 \cdot 10^{-17} \text{ C} = \boxed{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}}$$

(recuérdese que 1 gauss =  $10^{-4}$  teslas).

- 4.5. *¿Cuál es la máxima velocidad alcanzada por un electrón en el campo eléctrico existente entre dos placas cargadas con una diferencia de potencial de 100 V?*

**Solución:** La energía que el campo eléctrico comunica al electrón es:

$$W = q \cdot (V_a - V_b) = \frac{1}{2} m \cdot v^2$$

de donde:

$$v = \sqrt{\frac{2 q \cdot (V_a - V_b)}{m}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 10^2 \text{ V}}{9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}}} = \boxed{5,93 \cdot 10^6 \text{ m/s}}$$

- 4.6. *Un electrón, inicialmente en reposo, es acelerado en un campo eléctrico, a través de diferencias de potencial de 1 V, 100 V, 500 V y 1 000 V. Calcular en cada uno de los anteriores casos y prescindiendo de toda corrección relativista:*

- a) *la energía cinética máxima que el campo eléctrico comunica al electrón;*  
 b) *la velocidad que adquiere.*

**Solución:** La energía cinética máxima viene dada por:

$$E_c = q \cdot (V_a - V_b)$$

y como  $E_c = \frac{1}{2} m \cdot v^2$ , se deduce que:

$$v = \sqrt{\frac{2 E_c}{m}}$$

Sustituyendo en estas dos expresiones los datos del problema en cada caso, se obtiene:

		1 V	100 V	500 V	1 000 V
a)	$E_c$ (J)	$1,6 \cdot 10^{-19}$	$1,6 \cdot 10^{-17}$	$8 \cdot 10^{-17}$	$1,6 \cdot 10^{-16}$
b)	$v$ (m/s)	$5,93 \cdot 10^5$	$5,93 \cdot 10^6$	$1,326 \cdot 10^7$	$1,87 \cdot 10^7$

- 4.7. *Un protón, con una energía cinética de 1 MeV, se mueve perpendicularmente a un campo magnético de 1,5 T. Calcúlese la fuerza que actúa sobre esa partícula y el radio de la órbita que describirá ( $m_p = 1,67 \cdot 10^{-27}$  kg).*

**Solución:** Como la energía cinética de una partícula en movimiento viene dada por la expresión  $E_c = \frac{1}{2} m \cdot v^2$ , el valor de la velocidad será:

$$v = \sqrt{\frac{2 E_c}{m}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^6 \text{ eV} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J/eV}}{1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}} = 1,38 \cdot 10^7 \text{ m/s}$$

El valor de la fuerza con que el campo magnético actúa sobre el protón viene dado por:

$$F = q \cdot v \cdot B \cdot \sin \varphi = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 1,38 \cdot 10^7 \text{ m/s} \cdot 1,5 \text{ T} = \boxed{3,3 \cdot 10^{-12} \text{ N}}$$

Esa fuerza obliga al protón a describir una órbita circular; por tanto:

$$F = \frac{m \cdot v^2}{r}$$

de donde:

$$r = \frac{m \cdot v^2}{F} = \frac{1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot (1,38 \cdot 10^7 \text{ m/s})^2}{3,3 \cdot 10^{-12} \text{ N}} = 9,63 \cdot 10^{-2} \text{ m} = \boxed{9,63 \text{ cm}}$$

- 4.8. *Un gramo de radio emite  $13,8 \cdot 10^{10}$  partículas alfa por segundo. En una experiencia realizada durante 1 año con 1 gramo de radio se observó que en ese tiempo se recogieron  $0,158 \text{ cm}^3$  de helio, medidos en condiciones normales. Se sabe que 1 litro de helio en condiciones normales pesa 0,179 gramos y que la masa atómica de dicho elemento es 4,003. A partir de estos datos experimentales, deducir el valor del número de Avogadro.*

**Solución:** La masa de helio recogido en un año será:

$$\begin{aligned} a &= 0,158 \text{ cm}^3 \cdot \frac{0,179 \text{ g}}{1 \text{ 000 cm}^3} = 2,8282 \cdot 10^{-5} \text{ g} = \\ &= 2,8282 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{4,003 \text{ g}} = 7,065 \cdot 10^{-6} \text{ moles} \end{aligned}$$

El número de partículas alfa (núcleos de helio) desprendidas en un año:

$$\begin{aligned} \text{n.º de partículas alfa} &= 13,8 \cdot 10^{10} \frac{\text{partículas}}{\text{s}} \cdot 315,36 \cdot 10^5 \text{ s} = \\ &= 43,52 \cdot 10^{17} \text{ partículas} \end{aligned}$$

Por consiguiente, el número de partículas que corresponde a 1 mol (número de Avogadro) es:

$$N_o = \frac{43,52 \cdot 10^{17} \text{ partículas}}{7,065 \cdot 10^{-6} \text{ moles}} = \boxed{6,16 \cdot 10^{23} \frac{\text{partículas}}{\text{mol}}}$$

resultado que concuerda con mucha aproximación con el hallado por otros métodos.

- 4.9. *La plata natural está constituida por una mezcla de dos isótopos de números másicos 107 y 109 que intervienen en las proporciones respectivas del 56 % y 44 %. Deducir el peso atómico de la plata natural.*

**Solución:**

$$A = \frac{56 \cdot 107 + 44 \cdot 109}{100} = \boxed{107,88}$$

Esta expresión podemos generalizarla así:

$$A = \frac{A_1 \cdot x + A_2 \cdot (100 - x)}{100}$$

en la que:

$$\begin{aligned} A_1 &= \text{número másico del isótopo 1} \\ A_2 &= \text{número másico del isótopo 2} \\ x &= \% \text{ en que interviene el isótopo 1} \end{aligned}$$

O también:

$$A = \frac{\sum A_n \cdot x_n}{100}$$

- 4.10. *En la naturaleza existen dos isótopos del carbono: el C-12, a quien se refieren en la actualidad todas las masas atómicas y moleculares y el C-13, cuya masa isotópica es 13,00335. Sabiendo que la masa atómica del carbono natural es 12,01115, calcular la abundancia porcentual en la naturaleza de cada uno de los isótopos.*

**Solución:** Designando por x el porcentaje de C-12 existente en la mezcla natural, el tanto por ciento de C-13 será: 100 - x. Como:  $A = \frac{\sum A_n \cdot x_n}{100}$ , sustituyendo tenemos:

$$12,01115 = \frac{12 \cdot x + 13,00335 \cdot (100 - x)}{100}$$

de donde:

$$\begin{aligned} x &= 98,9 \% \text{ de C-12} \\ 100 - x &= 1,1 \% \text{ de C-13} \end{aligned}$$

- 4.11. El silicio natural consta de una mezcla de tres isótopos: el  $^{28}\text{Si}$  que abunda un 92,28 % y cuya masa isotópica es 27,977; el  $^{29}\text{Si}$ , de masa isotópica 28,976 y cuya abundancia es 4,67 % y el  $^{30}\text{Si}$ , que abunda un 3,05 % y de masa isotópica 29,974. Calcular la masa atómica del silicio.

**Solución:**

$$A = \frac{\sum A_n \cdot x_n}{100} = \frac{27,977 \cdot 92,28 + 28,976 \cdot 4,67 + 29,974 \cdot 3,05}{100} = \boxed{28,085}$$

- 4.12. Se observó que 57,642 g de cloro, encerrados en un recipiente de 10 litros a 27 °C, ejercen una presión de 2 atm. Sabiendo que el cloro natural está constituido por una mezcla de dos isótopos de índices de masa 35 y 37, deducir la proporción en que ambos forman parte del cloro natural.

**Solución:** Por aplicación de la ecuación de Clapeyron deduciremos la masa molecular del cloro natural:

$$M = \frac{a \cdot R \cdot T}{P \cdot V} = \frac{57,642 \text{ g} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K}}{2 \text{ atm} \cdot 10 \text{ l}} = 70,9 \text{ g/mol} = 70,9$$

Como la molécula de cloro es diatómica, la masa de uno de sus átomos valdrá:

$$A = \frac{70,9}{2} = 35,45$$

La proporción en que interviene cada isótopo se deduce de:

$$A = \frac{A_1 \cdot x + A_2 \cdot (100 - x)}{100}$$

$$35,45 = \frac{35 \cdot x + 37 \cdot (100 - x)}{100}$$

de donde:

$$\boxed{\begin{array}{l} x = 77,5 \text{ \% de Cl-35} \\ 100 - x = 22,5 \text{ \% de Cl-37} \end{array}}$$

- 4.13. ¿Qué liberación de energía supondría una pérdida de masa equivalente a una unidad de masa atómica?

Datos:  $1 \text{ u} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ ; velocidad de la luz en el vacío:  $c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m/s} \approx 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ .

**Solución:**

$$E = m \cdot c^2 = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot (3 \cdot 10^8 \text{ m/s})^2 = 1,494 \cdot 10^{-10} \text{ J} =$$

$$= 1,494 \cdot 10^{-10} \text{ J} \cdot \frac{1 \text{ eV}}{1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}} \cdot \frac{1 \text{ MeV}}{10^6 \text{ eV}} \approx \boxed{931,2 \text{ MeV}}$$

- 4.14. Calcular la energía de ligadura y la energía de ligadura por nucleón en el átomo de litio ( $A = 7$ ;  $Z = 3$ ).

Datos: Masa atómica del litio = 7,01645 u; masa del protón = 1,00756 u; masa del neutrón = 1,00893 u; masa del electrón = 0,00055 u.

**Solución:** El defecto de masa será:

$$\Delta m = Z \cdot m_{\text{protón}} + (A - Z) \cdot m_{\text{neutrón}} - M = 3 \cdot 1,00756 \text{ u} + 4 \cdot 1,00893 \text{ u} - (7,01645 - 3 \cdot 0,00055) \text{ u} = 0,0436 \text{ u}$$

La energía de ligadura valdrá:

$$E = 0,0436 \text{ u} \cdot \frac{931,2 \text{ MeV}}{1 \text{ u}} = \boxed{40,60 \text{ MeV}}$$

y la energía de ligadura por nucleón:

$$\frac{E}{A} = \frac{40,60 \text{ MeV}}{7} = \boxed{5,80 \text{ MeV}}$$

Para facilitar cálculos se considera como masa real del núcleo la masa atómica del elemento.

- 4.15. ¿De dónde provienen las partículas beta, si en el núcleo suponemos que sólo hay protones y neutrones?

**Solución:** Se admite que los neutrones que componen un núcleo están constituidos por la unión de un protón y un electrón. Cuando un núcleo emite una partícula beta, sucede que un neutrón se transforma en un protón y emite el electrón correspondiente, acompañado de un antineutrino.

Por esta razón el núcleo resultante se diferencia del inicial únicamente en el número atómico, que es una unidad mayor (tiene un protón más).

- 4.16. ¿Qué es un espectro luminoso? Explicarlo con un ejemplo.

**Solución:** Si un haz de rayos luminosos, después de atravesar una rendija, incide sobre un prisma óptico, se descompone en tantos rayos distintos como colores tenga la luz compleja incidente.

Recogiendo en una pantalla los rayos de luz que salgan del prisma, se observarán en ella un conjunto de rayas o bandas coloreadas, que no son otra cosa que imágenes de la rendija iluminadas con distintos colores.

Estas distintas imágenes obtenidas reciben el nombre de rayas espectrales y el conjunto de todas ellas se denomina **espectro**.

- 4.17. ¿En qué se diferencia un espectro de absorción de uno de emisión?

**Solución:** Los espectros de emisión son los producidos por radiaciones emitidas por cuerpos incandescentes.

Los espectros de absorción se basan en la absorción parcial de las radiaciones emitidas por un cuerpo luminoso cuando la luz producida por él atraviesa una determinada sustancia en estado gaseoso. Este fenómeno se debe a que todo gas o vapor absorbe, a cualquier temperatura, las mismas radiaciones que él es capaz de emitir cuando está incandescente (**ley de Kirchhoff**).

- 4.18. *¿Cómo es el espectro luminoso de un sólido incandescente? ¿Y el de un gas incandescente?*

**Solución:** En general, los espectros de emisión de sólidos y líquidos incandescentes son espectros continuos; los espectros de emisión de gases y vapores incandescentes son discontinuos.

- 4.19. *¿Es correcto afirmar que en el espectro solar solamente existen siete colores? Razonar la respuesta.*

**Solución:** El espectro visible de la luz blanca solar está constituido por los siete colores conocidos: rojo, anaranjado, amarillo, verde, azul, añil y violeta.

Ahora bien, además de estas luces visibles a nuestros ojos, la luz solar contiene otras radiaciones que están fuera del espectro visible. Tales son, por ejemplo, los rayos infrarrojos, los rayos ultravioleta...

- 4.20. *¿En qué se basa el análisis espectroscópico de los elementos químicos?*

**Solución:** Cada elemento químico, convenientemente excitado, emite siempre unas radiaciones características de él y que sirven, por tanto, para identificarlo (aplicación al **análisis cualitativo**). La presencia de tales radiaciones es independiente de que el elemento esté solo, mezclado o combinado con otros elementos. Sus rayas espectrales son siempre las mismas y ningún otro elemento las puede emitir.

La intensidad de las radiaciones emitidas —y, por tanto, la de las rayas espectrales, es decir: su mayor o menor colorido en la placa—, depende del número de átomos excitados, y éste de la mayor o menor concentración del elemento (aplicación al **análisis cuantitativo**).

- 4.21. *¿Qué explicación dio Bohr al hecho de que un átomo pueda emitir energía radiante?*

**Solución:** Según el modelo atómico de Bohr, los electrones deben estar situados en unas determinadas órbitas alrededor del núcleo. Cuando el electrón está situado en tales órbitas no emite energía: de ahí que se las denomine **órbitas estacionarias**.

Ahora bien, si un electrón pasa de una órbita estacionaria de mayor energía a otra órbita estacionaria de energía menor, este fenómeno da lugar a la emisión de una radiación electromagnética —luz—, de forma que la energía emitida es siempre un fotón o cuanto de luz.

Como es lógico, si el electrón salta de una órbita de menor energía a otra de mayor, deberá absorber energía, que devolverá en forma de radiación electromagnética cuando regrese a la órbita inicial.

- 4.22. *¿En qué consiste el efecto Zeeman? ¿Cómo se explica mediante el modelo de Bohr?*

**Solución:** Si se somete un átomo a la acción de un campo magnético intenso, las rayas espectrales sencillas que inicialmente se observaban aparecen ahora desdobladas en otras rayas más simples. Este efecto, conocido como

efecto Zeeman, indica la presencia de nuevos estados energéticos que el modelo inicial de Bohr no preveía.

Para poder explicar este fenómeno, A. Sommerfeld postuló la posibilidad de que el electrón describiese órbitas no sólo circulares, sino también elípticas, dentro de un mismo nivel energético, completando así el modelo atómico primitivo de Bohr.

4.23. *¿Qué se entiende por series espectrales?*

**Solución:** Una serie espectral está constituida por rayas que poseen un término extremo común; es decir: por rayas debidas a saltos o transiciones de electrones desde diferentes órbitas estacionarias —estados iniciales— hasta una misma órbita estacionaria final —mismo estado final.

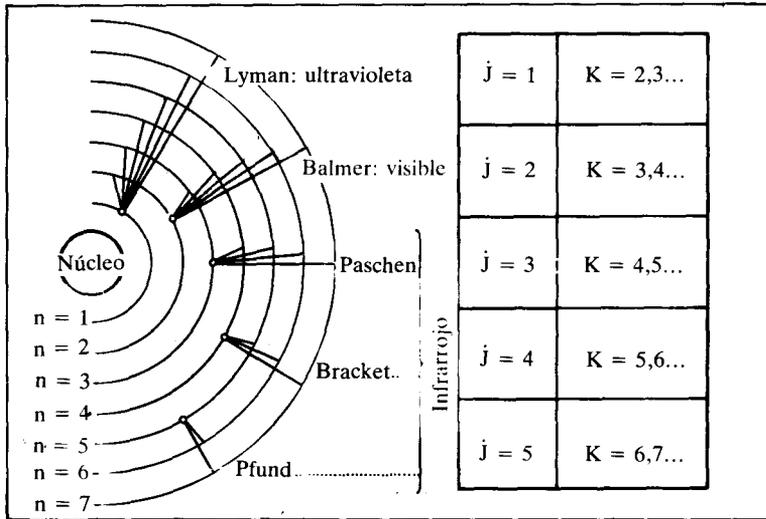


Fig. 4.1

En la figura 4.1 se indican los distintos niveles energéticos (1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7) que puede adquirir el electrón en el átomo de hidrógeno, y los saltos de uno a otro, causantes de las diversas series espectrales.

4.24. *Calcular la longitud de onda y la frecuencia de la radiación comprendida en la serie de Balmer cuando:*

- a)  $K = 3$ ;
- b)  $K = 5$ .

**Solución:** Para las líneas de la serie de Balmer se cumple:

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

siendo R la llamada constante de Rydberg, cuyo valor es  $109\,740\text{ cm}^{-1}$ . Apliquémosla en los dos casos del problema:

a) Para  $K = 3$ :

$$\frac{1}{\lambda} = 109\,740 \text{ cm}^{-1} \cdot \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) = 109\,740 \text{ cm}^{-1} \cdot \frac{5}{36} = \\ = 15\,241,67 \text{ cm}^{-1}$$

Por tanto:

$$\lambda = \frac{1}{15\,241,67 \text{ cm}^{-1}} = 6,56 \cdot 10^{-5} \text{ cm} = \boxed{6\,560 \text{ \AA}}$$

La frecuencia de la radiación será:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{6,56 \cdot 10^{-7} \text{ m}} = \boxed{4,57 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}}$$

b) Para  $K = 5$ :

$$\frac{1}{\lambda} = 109\,740 \text{ cm}^{-1} \cdot \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{25} \right) = 23\,045,4 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{1}{23\,045,4 \text{ cm}^{-1}} = 4,34 \cdot 10^{-5} \text{ cm} = \boxed{4\,340 \text{ \AA}}$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{4,34 \cdot 10^{-7} \text{ m}} = \boxed{6,91 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}}$$

4.25. *¿Qué energía poseen los fotones correspondientes a las radiaciones calculadas anteriormente para la serie de Balmer cuando: a)  $K = 3$ ; b)  $K = 5$ ?*

**Solución:**

$$\text{a) } E = h \cdot \nu = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 4,57 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} = \boxed{3,03 \cdot 10^{-19} \text{ J}}$$

$$\text{b) } E = h \cdot \nu = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 6,91 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} = \boxed{4,58 \cdot 10^{-19} \text{ J}}$$

4.26. *Calcular la frecuencia de la cuarta línea de la serie de Balmer.*

**Solución:** La frecuencia de las líneas de la serie de Balmer viene dada por:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = R \cdot c \cdot \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{K^2} \right)$$

Para la cuarta línea de la serie,  $K = 6$ . Por lo tanto:

$$\nu = 109\,740 \text{ cm}^{-1} \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/s} \cdot \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{6^2} \right) = \boxed{7,316 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}}$$

- 4.27. El número de ondas de una línea de la serie de Lyman es  $97\,547\text{ cm}^{-1}$ . Tomando como valor para la constante de Rydberg  $R = 109\,740\text{ cm}^{-1}$ , calcular el valor de  $K$ .

**Solución:** Para las líneas de la serie de Lyman se cumple:

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

Sustituyendo los datos del problema, tenemos:

$$97\,547\text{ cm}^{-1} = 109\,740\text{ cm}^{-1} \cdot \left( 1 - \frac{1}{K^2} \right)$$

de donde resulta:

$$\boxed{K = 3}$$

- 4.28. Calcular el valor de la energía que se libera cuando el electrón de un átomo de hidrógeno excitado pasa del nivel  $n = 4$  al nivel  $n = 3$ .

**Solución:** De acuerdo con la teoría de Bohr, la energía liberada será:

$$\begin{aligned} \Delta E &= R \cdot c \cdot h \cdot \left( \frac{1}{J^2} - \frac{1}{K^2} \right) = \\ &= 109\,740\text{ cm}^{-1} \cdot 3 \cdot 10^{10}\text{ cm/s} \cdot 6,625 \cdot 10^{-27}\text{ erg} \cdot \text{s} \cdot \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} \right) = \\ &= 1,06 \cdot 10^{-12}\text{ erg} = 1,06 \cdot 10^{-12}\text{ erg} \cdot \frac{1\text{ eV}}{1,6 \cdot 10^{-12}\text{ erg}} = \boxed{0,66\text{ eV}} \end{aligned}$$

- 4.29. Supongamos que pudiera excitarse un átomo de hidrógeno de tal manera que la órbita recorrida por el electrón tuviera un diámetro de  $10^{-5}\text{ m}$ . ¿Cuál será el valor de  $n$  para dicha órbita?

**Solución:** De los postulados de Bohr se deduce que para el átomo de hidrógeno:

$$r_n = n^2 \cdot 0,529 \cdot 10^{-10}\text{ m}$$

de donde:

$$n = \sqrt{\frac{r_n}{0,529 \cdot 10^{-10}\text{ m}}} = \sqrt{\frac{10^{-5}\text{ m}/2}{0,529 \cdot 10^{-10}\text{ m}}} = 307,44 \approx \boxed{307}$$

- 4.30. A partir de la expresión matemática del primer postulado de Bohr y del valor del radio correspondiente a la primera órbita en el átomo de hidrógeno, deducir la velocidad que deberá poseer un electrón situado en ella.

**Solución:** El primer postulado de Bohr exige que:

$$m v r = n \frac{h}{2 \pi}$$

donde:

- $m = 9,1 \cdot 10^{-31}$  kg;
- $r = 0,529 \text{ \AA} = 0,529 \cdot 10^{-10}$  m;
- $n = 1$ ;
- $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  J · s

Por tanto:

$$v = \frac{n \cdot h}{2 \pi m \cdot r} = \frac{1 \cdot 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{2 \pi \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m}} = \boxed{2,19 \cdot 10^6 \text{ m/s}}$$

4.31. Para cada una de las órbitas sucesivas del electrón del átomo de hidrógeno, definidas en la teoría de Bohr por los números cuánticos  $n = 1, 2, 3, 4$  y  $5$ , calcular:

- a) el radio, en  $\text{Å}$ , de la órbita correspondiente;
- b) la fuerza de atracción entre el núcleo y el electrón en cada una de las órbitas;
- c) la velocidad del electrón;
- d) la energía total del electrón, expresada en eV.

**Solución:**

a) Los radios de las órbitas vienen dados por:

$$r = n^2 \cdot \frac{h^2}{4 \pi^2 m \cdot e^2}$$

donde, si operamos en el sistema de unidades electrostáticas, se obtiene:

$$\boxed{r = n^2 \cdot 0,5292 \text{ (Å)}}$$

b) La fuerza coulombiana es:

$$F = \frac{e^2}{r^2} \quad (\text{sistema u.e.e.})$$

Teniendo en cuenta el valor de  $r$  dado por la expresión anterior y pasando al sistema Internacional, resulta:

$$\boxed{F = \frac{8,24 \cdot 10^{-8}}{n^4} \text{ (N)}}$$

c) La velocidad del electrón viene dada por la expresión:

$$v = \frac{n \cdot h}{2 \pi m \cdot r}$$

que, sustituyendo datos numéricos, se convierte en:

$$v = \frac{2,19 \cdot 10^6}{n} \text{ (m/s)}$$

d) La energía total del electrón en cada órbita es:

$$E = - \frac{13,60}{n^2} \text{ (eV)}$$

Sustituyendo en cada una de las cuatro fórmulas  $n$  por los valores 1, 2, 3, 4 y 5, obtenemos:

		n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5
a)	r (Å)	0,5292	2,167	4,763	8,467	13,23
b)	F (N)	$8,24 \cdot 10^{-8}$	$5,15 \cdot 10^{-9}$	$1,017 \cdot 10^{-9}$	$3,22 \cdot 10^{-10}$	$1,32 \cdot 10^{-10}$
c)	v (m/s)	$2,19 \cdot 10^6$	$1,09 \cdot 10^6$	$7,29 \cdot 10^5$	$5,47 \cdot 10^5$	$4,38 \cdot 10^5$
d)	E (eV)	- 13,60	- 3,40	- 1,51	- 0,85	- 0,54

4.32. El color amarillo de la luz de vapor del sodio proviene de la raya D del espectro visible de dicho elemento. La longitud de onda correspondiente a dicha raya es de 5 890 Å. Calcular la diferencia de energía de los niveles electrónicos del átomo de sodio correspondiente a dicha transición, expresando el resultado en J/át y en eV/át.

En realidad, dicha raya D está constituida por un doblete:  $D_1 = 5\ 890 \text{ Å}$  y  $D_2 = 5\ 896 \text{ Å}$ . ¿Cuál será de entre ambas rayas la que corresponde a un salto de mayor energía? Razonar la respuesta.

**Solución:** La diferencia de energía es:

$$\begin{aligned} \Delta E &= h \cdot \frac{c}{\lambda} = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{5\ 890 \cdot 10^{-10} \text{ m}} = \boxed{3,375 \cdot 10^{-19} \text{ J/át}} = \\ &= 3,375 \cdot 10^{-19} \text{ J/át} \cdot \frac{1 \text{ eV}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = \boxed{2,11 \text{ eV/át}} \end{aligned}$$

La raya espectral que corresponde a un salto de mayor energía será la de menor longitud de onda; por consiguiente, la  $D_1$ .

4.33. (\*) Para ionizar el átomo de sodio se precisan 118,5 kcal/mol. Si esta energía es de procedencia luminosa, ¿cuál será la frecuencia más baja posible de un haz luminoso capaz de efectuar tal ionización?

**Solución:**

$$v = \frac{E}{h} = \frac{118,5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \cdot \frac{4,1855 \cdot 10^3 \text{ J}}{1 \text{ kcal}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ át}}}{6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} = \boxed{1,24 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}}$$

- 4.34. Calcular la longitud de onda correspondiente a la radiación emitida por el átomo de hidrógeno cuando un electrón salta desde la órbita  $n = 2$  a la órbita  $n = 1$ .

**Solución:**

$$\frac{1}{\lambda} = R \cdot \left( \frac{1}{J^2} - \frac{1}{K^2} \right) = 109\,740 \text{ cm}^{-1} \cdot \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = 82\,305 \text{ cm}^{-1}$$

de donde:

$$\lambda = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm} = \boxed{1,2 \cdot 10^{-7} \text{ m}}$$

Esta longitud de onda corresponde a radiaciones comprendidas en la zona del ultravioleta.

La frecuencia de esta radiación sería:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{1,2 \cdot 10^{-7} \text{ m}} = \boxed{2,5 \cdot 10^{15} \text{ Hz}}$$

- 4.35. Calcular la longitud de onda de un fotón emitido por un átomo de hidrógeno, cuando su electrón desciende del nivel  $n = 3$  al nivel  $n = 2$ .

Datos:  $E_3 = -0,579 \cdot 10^{-19} \text{ cal}$ ;  $E_2 = -1,302 \cdot 10^{-19} \text{ cal}$ ;  
 $h = 1,58 \cdot 10^{-34} \text{ cal} \cdot \text{s}$ .

**Solución:** La diferencia de energía entre los dos niveles energéticos es:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_3 - E_2 = -0,579 \cdot 10^{-19} \text{ cal} - (-1,302 \cdot 10^{-19} \text{ cal}) = \\ &= 0,723 \cdot 10^{-19} \text{ cal} \end{aligned}$$

Por consiguiente:

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{c}{\nu} = \frac{h \cdot c}{\Delta E} = \frac{1,58 \cdot 10^{-34} \text{ cal} \cdot \text{s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{0,723 \cdot 10^{-19} \text{ cal}} = \\ &= 6,556 \cdot 10^{-7} \text{ m} = \boxed{6\,556 \text{ \AA}} \end{aligned}$$

- 4.36. Calcular la longitud de onda de la segunda línea de la serie de Lyman del hidrógeno, sabiendo que el número de ondas de la primera línea de dicha serie es  $82\,305 \text{ cm}^{-1}$ .

**Solución:** Para las líneas de la serie de Lyman se cumple:

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

$$\text{Para la primera línea (K = 2): } 82\,305 \text{ cm}^{-1} = R \cdot \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) \quad [1]$$

y para la segunda ( $K = 3$ ):  $\frac{1}{\lambda} = R \cdot \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right)$  [2]

Dividiendo entre sí las expresiones [1] y [2], tenemos:

$$\lambda \cdot 82\,305 \text{ cm}^{-1} = \frac{1 - \frac{1}{4}}{1 - \frac{1}{9}} = \frac{27}{32}$$

de donde:

$$\lambda = 1,0252 \cdot 10^{-5} \text{ cm} = \boxed{1\,025,2 \text{ \AA}}$$

- 4.37. Al excitar un átomo de hidrógeno, su electrón se sitúa en otro nivel energético, absorbiendo 12 eV. Calcular la longitud de onda y la frecuencia de la radiación emitida al retornar el electrón a su estado inicial.

**Solución:** Al retornar el electrón a su estado inicial, se emiten 12 eV de energía.

La frecuencia de esta radiación es:

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{12 \text{ eV} \cdot \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1 \text{ eV}}}{6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} = \boxed{2,9 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}}$$

y la longitud de onda:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{2,9 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}} = 1,034 \cdot 10^{-7} \text{ m} = \boxed{1\,034 \text{ \AA}}$$

- 4.38. Utilizando la fórmula  $E = -\frac{13,6}{n^2}$  (eV) para las energías admisibles de un electrón de un átomo de hidrógeno, calcular la energía emitida cuando un electrón pasa de un estado con  $n = 4$  a otro con  $n = 2$ . ¿Cuál será la frecuencia de la radiación?

**Solución:**

$$\begin{aligned} \Delta E &= \left[ -\frac{13,6}{n_i^2} - \left( -\frac{13,6}{n_f^2} \right) \right] (\text{eV}) = 13,6 \cdot \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \text{ eV} = \\ &= 13,6 \cdot \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right) \text{ eV} = \boxed{2,55 \text{ eV}} \end{aligned}$$

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{2,55 \text{ eV} \cdot \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1 \text{ eV}}}{6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} = \boxed{6,15 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}}$$

- 4.39. Si un átomo de hidrógeno que tiene un electrón en el estado  $n = 2$  emite  $10,2 \text{ eV}$  de energía, ¿en qué estado se encontrará su electrón al final?

**Solución:** De acuerdo con la teoría de Bohr, se deduce:

$$\Delta E = R \cdot c \cdot h \left( \frac{1}{J^2} - \frac{1}{K^2} \right)$$

Operando en el sistema de unidades electrostáticas, tenemos:

$$10,2 \text{ eV} \cdot \frac{1,6 \cdot 10^{-12} \text{ erg}}{1 \text{ eV}} = 109\,740 \text{ cm}^{-1} \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/s} \cdot 6,625 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s} \cdot \left( \frac{1}{J^2} - \frac{1}{2^2} \right)$$

de donde resulta:

$$\boxed{J = 1}$$

- 4.40. Determinar la longitud de onda de la línea espectral correspondiente a la transición del estado  $n = 6$  al  $n = 3$ . ¿A qué serie pertenece?

**Solución:**

$$\frac{1}{\lambda} = R \cdot \left( \frac{1}{J^2} - \frac{1}{K^2} \right) = 109\,740 \text{ cm}^{-1} \cdot \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{6^2} \right) = 9\,145 \text{ cm}^{-1}$$

Por lo tanto:

$$\lambda = \frac{1}{9\,145 \text{ cm}^{-1}} = 1,0935 \cdot 10^{-4} \text{ cm} = \boxed{10\,935 \text{ \AA}}$$

Las líneas correspondientes a la transición al estado  $n = 3$  pertenecen a la **serie de Paschen**.

- 4.41. ¿Cómo se producen los rayos X?

**Solución:** Al chocar un haz de rayos catódicos contra un obstáculo que los detenga, transforman la mayor parte de su energía cinética en energía radiante; es decir: producen una radiación de gran frecuencia y pequeñísima longitud de onda.

Esta radiación es la que se conoce con el nombre de **rayos X**.

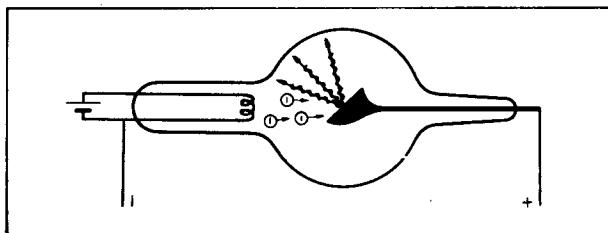


Fig. 4.2

Normalmente se origina en los llamados tubos termoiónicos (fig. 4.2), constituidos por un cátodo de wolframio que al ponerse incandescente emite electrones, los cuales, acelerados por una gran diferencia de potencial, adquieren una gran energía, y, al chocar contra el anticátodo, originan la radiación X.

4.42. ¿Que diferencia existe entre los rayos X y los rayos gamma ( $\gamma$ )?

**Solución:** En esencia son la misma cosa: es decir, energía radiante. La diferencia estriba en las distintas longitudes de onda —y, por tanto, frecuencia— de ambas radiaciones.

Los rayos X son de mayor longitud de onda y, por consiguiente, de menor frecuencia, que la radiación gamma (fig. 4.3).

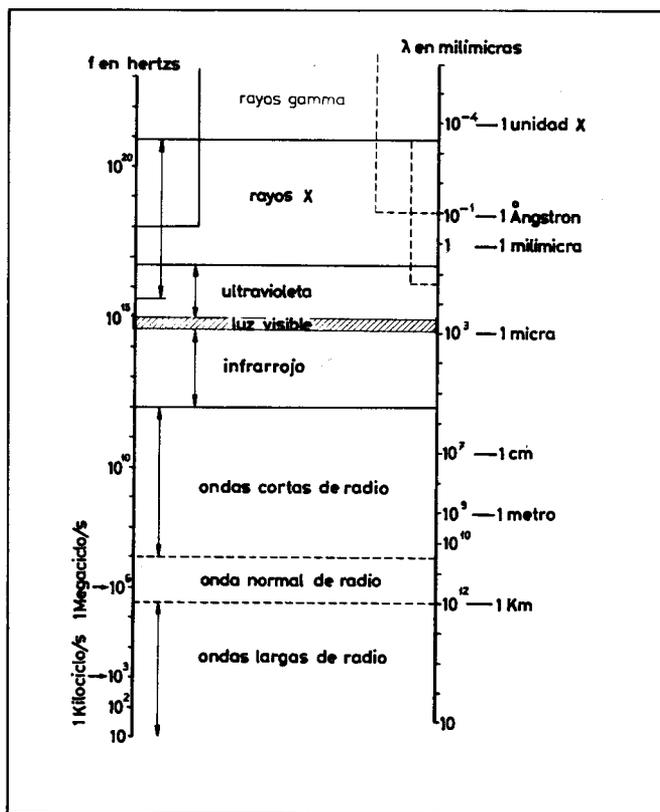


Fig. 4.3

4.43. ¿Por qué los rayos X tienen una longitud de onda inferior a la de la luz visible?

**Solución:** Los rayos X se producen por saltos electrónicos entre las capas de la corteza más cercana al núcleo, por lo que los fotones originados son muy energéticos y, por consiguiente, de menor longitud de onda que la luz visible.

4.44. ¿Por qué se dice que la producción de rayos X es un proceso inverso al fotoeléctrico?

**Solución:** En el efecto fotoeléctrico (fig. 4.4.a), los electrones adquieren energía cinética a costa de la energía de los fotones incidentes, mientras que en la producción de rayos X (fig. 4.4.b), la energía de éstos proviene de la energía cinética de los electrones constituyentes de los rayos catódicos.

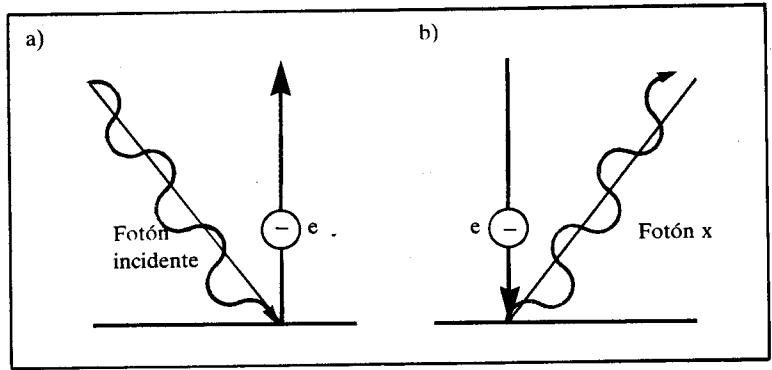


Fig. 4.4

4.45. ¿A qué se refiere la ley de Moseley y para qué se aplica?

**Solución:** Henry Gwyn-Jeffreys Moseley (1887-1915), en 1913, descubrió una ley que relaciona la frecuencia de los rayos X correspondientes a una determinada serie con el número atómico del elemento emisor.

La expresión cualitativa de esta ley es la siguiente:

«La longitud de onda de la línea principal de las rayas que constituyen una serie, decrece en proporciones iguales al pasar de un elemento al inmediato siguiente.»

Su expresión cuantitativa es:

$$\frac{1}{\lambda} = k (Z - s)^2$$

donde **k** y **s** son dos constantes distintas para cada raya considerada.

La aplicación de esta ley condujo a la determinación exacta del número atómico de muchos elementos, así como a predecir la existencia de otros, entonces desconocidos (como, por ejemplo, el renio).

# 5. ESTRUCTURA EXTRANUCLEAR DEL ÁTOMO. MODELO ATÓMICO ACTUAL

## FORMULARIO-RESUMEN

### ENERGÍA RADIANTE

$$E = h \cdot \nu \quad (h = \text{constante de acción de Planck} = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})$$

### EFEECTO FOTOELÉCTRICO

Energía de extracción:

$$\Phi = h \cdot \nu_0$$

Ecuación de Einstein:

$$h \cdot \nu - h \cdot \nu_0 = \frac{1}{2} m \cdot v^2$$

( $\nu_0$  = frecuencia umbral)

### EFEECTO COMPTON

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{m \cdot c} \cdot (1 - \cos \varphi)$$

$m$  = masa en reposo del electrón  
 $c$  = velocidad de la luz  
 $\varphi$  = ángulo de dispersión  
 $\lambda$  = longitud de onda del fotón incidente  
 $\lambda'$  = longitud de onda del fotón dispersado

Corrimiento de Compton:  $\frac{h}{m \cdot c} = 2,43 \cdot 10^{-12} \text{ m} = 0,0243 \text{ \AA}$

### HIPÓTESIS DE DE BROGLIE

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot v}$$

$m$  = masa en movimiento de la partícula  
 $v$  = velocidad de la partícula  
 $p$  = momento lineal de la partícula  
 $\lambda$  = longitud de la onda asociada

### PRINCIPIO DE INCERTIDUMBRE DE HEISENBERG

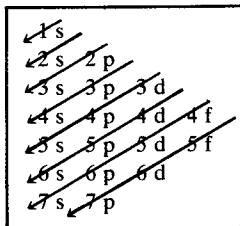
$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h$$

$\Delta x$  = incertidumbre en la medida de la posición de la partícula  
 $\Delta p_x$  = incertidumbre en la medida del momento lineal de la partícula

**VALORES DE LOS CUATRO NÚMEROS CUÁNTICOS**

número cuántico principal	n	1, 2, 3, 4, ..., (K, L, M, N...)
número cuántico secundario	l	0, 1, 2, ... (n - 1) (s, p, d, f)
número cuántico magnético	m <sub>l</sub>	-l, ..., 0, ..., l
número cuántico de spin	m <sub>s</sub>	±1/2

**REGLA MNEMOTÉCNICA PARA EL ORDEN DE LLENADO DE ORBITALES**



## 5. ESTRUCTURA EXTRANUCLEAR DEL ÁTOMO. MODELO ATÓMICO ACTUAL

5.1. *¿Qué demuestra el efecto fotoeléctrico respecto a la naturaleza de la luz?*

**Solución:** El estudio del efecto fotoeléctrico es una prueba evidente de las teorías de Planck y de Einstein relativas a la emisión y propagación de la energía radiante; pero, a la vez, es una confirmación más de cómo la luz cuando interacciona con la materia se comporta con una cierta naturaleza corpuscular.

5.2. *¿Por qué en el efecto fotoeléctrico únicamente se aplica el principio de conservación de la energía y no el de conservación de la cantidad de movimiento (momento lineal)?*

**Solución:** En el efecto fotoeléctrico no se conserva el momento lineal, dada la gran inercia del cátodo, sobre el cual inciden los fotoelectrones.

5.3. *¿Qué se quiere expresar cuando se habla de la dualidad onda-corpúsculo?*

**Solución:** El doble comportamiento ondulatorio y corpuscular de la luz sugirió al físico francés Louis V. de Broglie la hipótesis de que, a su vez, la materia se comportara también con propiedades ondulatorias.

Esta teoría, conocida como **hipótesis de De Broglie**, se enuncia así:

**«A toda partícula o corpúsculo en movimiento corresponde una onda cuya longitud depende del momento lineal de esa partícula, al cual es inversamente proporcional.»**

5.4. *Calcula la energía de un fotón de luz roja de  $6 \cdot 10^3 \text{ \AA}$  de longitud de onda.*

**Solución:** La energía de un fotón viene dada por la expresión:

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

Recordando que  $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$  y que  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ , tendremos:

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda} = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{6 \cdot 10^{-7} \text{ m}} = \boxed{3,31 \cdot 10^{-19} \text{ J}}$$

5.5. *Calcular la longitud de onda de un fotón cuya energía es 600 eV.*

**Solución:**

$$E = 600 \text{ eV} \cdot \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1 \text{ eV}} = 9,6 \cdot 10^{-17} \text{ J}$$

Como  $v = \frac{c}{\lambda}$  y  $E = h \cdot v$ , resulta:

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{9,6 \cdot 10^{-17} \text{ J}} = \boxed{2,07 \cdot 10^{-9} \text{ m}}$$

- 5.6. *La longitud de onda umbral para que una cierta superficie metálica emita electrones es 6 000 Å. Se observó que si esa superficie fotosensible se ilumina con luz de 4 000 Å, los electrones son emitidos con una velocidad de  $6,06 \cdot 10^5 \text{ m/s}$ . Deducir el valor de la constante de Planck.*

**Solución:** Las frecuencias que corresponden a esas radiaciones son:

$$v_0 = \frac{c}{\lambda_0} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{6 \cdot 10^{-7} \text{ m}} = 5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

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

A partir de la ecuación de Einstein:  $v^2 = \frac{2h}{m} \cdot (v - v_0)$ , se obtiene:

$$h = \frac{v^2 \cdot m}{2 \cdot (v - v_0)} = \frac{(6,06 \cdot 10^5 \text{ m/s})^2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}}{2 \cdot 2,5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}} = \boxed{6,68 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}$$

- 5.7. *¿Qué energía posee un electrón arrancado al aluminio por una luz de frecuencia  $8 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ? La frecuencia umbral del aluminio es  $6 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ .*

**Solución:** De acuerdo con la ecuación de Einstein para el efecto fotoeléctrico, tendremos:

$$E = h \cdot v - h \cdot v_0 = h \cdot (v - v_0) = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot (8 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} - 6 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}) = \boxed{1,33 \cdot 10^{-19} \text{ J}}$$

- 5.8. *La frecuencia umbral de cierto metal es  $8,8 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ . Calcula la velocidad máxima de los electrones emitidos por ese metal cuando se ilumina con luz cuya longitud de onda es 2 536 Å. ¿Qué energía cinética poseen esos electrones?*

**Solución:** Apliquemos la ecuación de Einstein para el efecto fotoeléctrico:

$$E_{c\text{máx}} = h \cdot v - h \cdot v_0 = h \cdot \frac{c}{\lambda} - h \cdot v_0 = h \cdot \left[ \frac{c}{\lambda} - v_0 \right] =$$

$$= 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \left( \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{2,536 \cdot 10^{-7} \text{ m}} - 8,8 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \right) = \boxed{2 \cdot 10^{-19} \text{ J}}$$

Como  $E_{c\text{máx}} = \frac{1}{2} m \cdot v_{\text{máx}}^2$ , resulta:

$$v_{\text{máx}} = \sqrt{\frac{2 E_{c\text{máx}}}{m}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 2 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}}} = \boxed{6,6 \cdot 10^5 \text{ m/s}}$$

5.9. Una radiación monocromática, de frecuencia  $7,5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ , incide sobre una lámina de potasio. La longitud de onda umbral del potasio es 0,55 micras. Calcular:

- a) la energía mínima precisa para extraer un electrón;  
 b) la energía que adquiere el electrón.

**Solución:**

- a) La energía mínima necesaria para extraer un electrón será igual, precisamente, al trabajo o energía de extracción:

$$\Phi = h \cdot \nu_0 = h \cdot \frac{c}{\lambda_0} = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{5,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}} = \boxed{3,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}}$$

- b) Aplicando la fórmula de Einstein para el efecto fotoeléctrico, tenemos:

$$E_c = E - \Phi = h \cdot \nu - \Phi = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 7,5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} - 3,6 \cdot 10^{-19} \text{ J} = \boxed{1,36 \cdot 10^{-19} \text{ J}}$$

5.10. Una superficie de cierto metal emite electrones cuya energía cinética equivale a 3 eV cuando se la ilumina con luz de longitud de onda 1 500 Å. ¿Cuál es el valor de la frecuencia umbral de ese metal?

**Solución:**

Como  $E_c = h \cdot \nu - h \cdot \nu_0 = h \cdot (\nu - \nu_0) = h \cdot \left( \frac{c}{\lambda} - \nu_0 \right)$ , resulta:

$$\nu_0 = \frac{c}{\lambda} - \frac{E_c}{h} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{1,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}} - \frac{3 \text{ eV} \cdot \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1 \text{ eV}}}{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} = \boxed{1,28 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}}$$

5.11. La energía umbral de cierto metal es 1 eV. Iluminando una superficie de dicho metal, se observa que los electrones emitidos poseen una energía cinética de 1,5 eV. ¿Cón que frecuencia de luz fue iluminado?

**Solución:** La energía de la radiación incidente es:

$$E = 1 \text{ eV} + 1,5 \text{ eV} = 2,5 \text{ eV} = 2,5 \text{ eV} \cdot \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1 \text{ eV}} = 4 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

y su frecuencia:

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{4 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} = \boxed{6 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}}$$

- 5.12. *Calcula, en eV, la energía de los fotones de una onda de radio de 5 MHz de frecuencia.*

**Solución:**

$$E = h \cdot \nu = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} = 3,315 \cdot 10^{-27} \text{ J} =$$

$$= 3,315 \cdot 10^{-27} \text{ J} \cdot \frac{1 \text{ eV}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = \boxed{2,07 \cdot 10^{-8} \text{ eV}}$$

- 5.13. *Deducir el intervalo de energía de los fotones correspondientes al espectro visible, que comprende desde 4 000 Å hasta 7 000 Å de longitud de onda.*

**Solución:**

$$E_1 = h \cdot \nu_1 = h \cdot \frac{c}{\lambda_1} = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{4 \cdot 10^{-7} \text{ m}} = 4,97 \cdot 10^{-19} \text{ J} =$$

$$= 4,97 \cdot 10^{-19} \text{ J} \cdot \frac{1 \text{ eV}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = 3,10 \text{ eV}$$

$$E_2 = h \cdot \nu_2 = h \cdot \frac{c}{\lambda_2} = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{7 \cdot 10^{-7} \text{ m}} = 2,84 \cdot 10^{-19} \text{ J} =$$

$$= 2,84 \cdot 10^{-19} \text{ J} \cdot \frac{1 \text{ eV}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = 1,77 \text{ eV}$$

Por tanto, el intervalo de energías de los fotones correspondientes al espectro visible es: 3,10 eV – 1,77 eV.

- 5.14. *Sabiendo que la energía fotoeléctrica umbral del cesio es 1,8 eV, determinar la longitud de onda máxima de una radiación capaz de producir la emisión de un fotoelectrón por una lámina de cesio con una energía de 4 eV.*

**Solución:** La energía de la radiación ha de ser, como mínimo:

$$E_{\min} = 4 \text{ eV} + 1,8 \text{ eV} = 5,8 \text{ eV}$$

Por tanto:

$$\lambda_{\max} = \frac{c}{\nu_{\min}} = \frac{c \cdot h}{E_{\min}} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s} \cdot 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{5,8 \text{ eV} \cdot \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1 \text{ eV}}} =$$

$$= 2,143 \cdot 10^{-7} \text{ m} = \boxed{2 \ 143 \ \text{Å}}$$

- 5.15. *Calcular la energía cinética máxima de los electrones emitidos por una superficie metálica cuando inciden sobre ella fotones de  $2 \cdot 10^{-7} \text{ m}$  de longitud de onda. El trabajo de extracción de ese metal es 4,2 eV.*

**Solución:** La energía de los fotones incidentes sobre la superficie metálica es:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{2 \cdot 10^{-7} \text{ m}} = 9,945 \cdot 10^{-19} \text{ J} =$$

$$= 9,945 \cdot 10^{-19} \text{ J} \cdot \frac{1 \text{ eV}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = 6,216 \text{ eV}$$

De acuerdo con la interpretación de Einstein del efecto fotoeléctrico, la energía cinética máxima de los fotoelectrones emitidos por el aluminio es:

$$E_{c_{\text{máx}}} = E - \Phi = 6,216 \text{ eV} - 4,2 \text{ eV} = \boxed{2,016 \text{ eV}}$$

5.16. (\*) Al iluminar potasio con luz amarilla del sodio de  $\lambda = 5\,890 \text{ \AA}$  se liberan electrones de energía  $0,577 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ . Al iluminar el potasio con luz ultravioleta de una lámpara de mercurio de  $\lambda = 2\,537 \text{ \AA}$  se liberan electrones con una energía de  $5,036 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ . Deducir:

- el valor de la constante de Planck;
- el trabajo de extracción  $\Phi$  del potasio.

**Solución:**

- Aplicando la ecuación de Einstein del efecto fotoeléctrico a los dos casos experimentales, tenemos:

$$h \cdot \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{5\,890 \cdot 10^{-10} \text{ m}} - \Phi = 0,577 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad [1]$$

$$h \cdot \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{2\,537 \cdot 10^{-10} \text{ m}} - \Phi = 5,036 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad [2]$$

Restando las dos ecuaciones anteriores, se obtiene:

$$h \cdot \left( \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{2\,537 \cdot 10^{-10} \text{ m}} - \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{5\,890 \cdot 10^{-10} \text{ m}} \right) = (5,036 - 0,577) \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

de donde:

$$h = \frac{4,459 \cdot 10^{-19} \text{ J} \cdot 2\,537 \cdot 10^{-10} \text{ m} \cdot 5\,890 \cdot 10^{-10} \text{ m}}{3\,353 \cdot 10^{-10} \text{ m} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}} =$$

$$= \boxed{6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}$$

- Sustituyendo este valor de  $h$  en la ecuación [1], resulta:

$$\Phi = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{5\,890 \cdot 10^{-10} \text{ m}} - 0,577 \cdot 10^{-19} \text{ J} =$$

$$= 2,797 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 2,797 \cdot 10^{-19} \text{ J} \cdot \frac{1 \text{ eV}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = \boxed{1,75 \text{ eV}}$$

5.17. La longitud de onda umbral correspondiente a cierto metal es  $3\,000\text{ \AA}$ . Calcular:

- el trabajo de extracción de dicho metal;
- la velocidad máxima de los fotoelectrones emitidos por él cuando es incidido por luz de  $2\,000\text{ \AA}$  de longitud de onda.

**Solución:**

- a) Calculemos, en primer lugar, el trabajo de extracción correspondiente al metal citado en el enunciado del problema:

$$\begin{aligned}\Phi &= h \cdot \nu_0 = h \cdot \frac{c}{\lambda_0} = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{3 \cdot 10^{-7} \text{ m}} \\ &= \boxed{6,625 \cdot 10^{-19} \text{ J}} \\ &= 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \frac{1 \text{ eV}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = \boxed{4,141 \text{ eV}}\end{aligned}$$

- b) Como:  $h \cdot \frac{c}{\lambda} - \Phi = \frac{1}{2} m \cdot v_{\text{máx}}^2$ , resulta:

$$\begin{aligned}v_{\text{máx}} &= \sqrt{\frac{2 \cdot \left( h \cdot \frac{c}{\lambda} - \Phi \right)}{m}} \\ &= \sqrt{\frac{2 \cdot \left( 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{2 \cdot 10^{-7} \text{ m}} - 6,625 \cdot 10^{-19} \text{ J} \right)}{9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}}} \\ &= \boxed{8,53 \cdot 10^5 \text{ m/s}}\end{aligned}$$

5.18. Calcula la cantidad de movimiento (momento lineal) de un fotón de luz roja cuya frecuencia es  $4,4 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ .

**Solución:** La cantidad de movimiento del fotón será:

$$\begin{aligned}p &= \frac{h}{\lambda} = \frac{h \cdot \nu}{c} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 4,4 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}}{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}} \\ &= \boxed{9,72 \cdot 10^{-28} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}}\end{aligned}$$

5.19. Calcular la longitud de la onda asociada a un electrón que se mueve entre dos puntos a y b de un campo eléctrico cuya diferencia de potencial es  $100 \text{ V}$ .

Datos: masa electrón =  $9 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ ; carga electrón =  $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ .  
(Nota: No efectuar la corrección relativista de la masa.)

**Solución:** La energía cinética del electrón es:

$$E_c = q \cdot (V_a - V_b) = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 10^2 \text{ V} = 1,6 \cdot 10^{-17} \text{ J}$$

y como dicha energía está relacionada con la velocidad de acuerdo con la expresión:

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

la velocidad del electrón será:

$$v = \sqrt{\frac{2 E_c}{m}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-17} \text{ J}}{9 \cdot 10^{-31} \text{ kg}}} = 5,96 \cdot 10^6 \text{ m/s}$$

Aplicando la expresión de De Broglie, tenemos:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{9 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 5,96 \cdot 10^6 \text{ m/s}} = 1,24 \cdot 10^{-10} \text{ m} = \boxed{1,24 \text{ \AA}}$$

- 5.20. *La longitud de onda de la onda asociada a un electrón que ha sido acelerado con una determinada diferencia de potencial es 0,129 Å. ¿Cuál es el valor de esa diferencia de potencial? Se supone que no hay variación en la masa del electrón.*

**Solución:** De acuerdo con la relación de De Broglie, la velocidad del electrón será:

$$v = \frac{h}{m \cdot \lambda} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 0,129 \cdot 10^{-10} \text{ m}} = 5,648 \cdot 10^7 \text{ m/s}$$

y su energía cinética:

$$\begin{aligned} E_c &= \frac{1}{2} m \cdot v^2 = \frac{1}{2} \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot (5,648 \cdot 10^7 \text{ m/s})^2 = 1,45 \cdot 10^{-15} \text{ J} = \\ &= 1,45 \cdot 10^{-15} \text{ J} \cdot \frac{1 \text{ eV}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}} \approx 9 \text{ 000 eV} \end{aligned}$$

Por tanto, la diferencia de potencial a través de la cual se aceleró el electrón es:

$$\boxed{\Delta V \approx 9 \text{ 000 V}}$$

- 5.21. *Un gramo de hielo cae desde 1 m de altura. Hagamos la suposición de que toda su energía se convierte en luz de 5 000 Å de longitud de onda. ¿Cuántos fotones emitirá ese gramo de hielo al caer?*

**Solución:** La energía del hielo que cae es:

$$E = m \cdot g \cdot h = 10^{-3} \text{ kg} \cdot 9,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \cdot 1 \text{ m} = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ J}$$

La energía de un fotón de 5 000 Å es:

$$E' = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{5 \cdot 10^{-7} \text{ m}} = 3,978 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

El número de fotones emitidos será, por consiguiente:

$$n = \frac{E}{E'} = \frac{9,8 \cdot 10^{-3} \text{ J}}{3,978 \cdot 10^{-19} \text{ J/fotón}} = \boxed{2,46 \cdot 10^{16} \text{ fotones}}$$

- 5.22. *La onda asociada a un electrón acelerado por una cierta diferencia de potencial tiene una longitud de onda de 1 Å. ¿Cuánto vale la diferencia de potencial que lo aceleró?*

**Solución:** Apliquemos la ecuación de De Broglie para hallar la velocidad del electrón:

$$v = \frac{h}{m \cdot \lambda} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 10^{-10} \text{ m}} = 7,286 \cdot 10^6 \text{ m/s}$$

Su energía cinética será:

$$\begin{aligned} E_c &= \frac{1}{2} m \cdot v^2 = \frac{1}{2} 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot (7,286 \cdot 10^6 \text{ m/s})^2 = 2,415 \cdot 10^{-17} \text{ J} = \\ &= 2,415 \cdot 10^{-17} \text{ J} \cdot \frac{1 \text{ eV}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}} \approx 150 \text{ eV} \end{aligned}$$

En consecuencia, la diferencia de potencial que aceleró al electrón es:

$$\boxed{\Delta V \approx 150 \text{ V}}$$

- 5.23. (\*) *La frecuencia fotoeléctrica umbral del volframio corresponde a una radiación de longitud de onda 2 300 Å. Determine la longitud de onda de la onda asociada a los electrones emitidos por una superficie de volframio sometida a la luz ultravioleta de longitud de onda 1 800 Å.*

**Solución:** La energía del electrón emitido es:

$$\begin{aligned} E &= h \cdot \nu - h \cdot \nu_0 = h \cdot c \cdot \left( \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right) = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m/s} \cdot \\ &\cdot \left( \frac{1}{1,8 \cdot 10^{-7} \text{ m}} - \frac{1}{2,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}} \right) = 2,401 \cdot 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

Conociendo la energía, se puede calcular fácilmente la longitud de onda asociada a los electrones emitidos:

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{h}{m \cdot v} = \frac{h}{\sqrt{2 m \cdot E}} = \\ &= \frac{6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{\sqrt{2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 2,401 \cdot 10^{-19} \text{ J}}} = 10^{-9} \text{ m} = \boxed{10 \text{ Å}} \end{aligned}$$

- 5.24. Es sabido que las partículas alfa son núcleos de helio, de masa aproximadamente cuatro veces mayor que la del protón. Consideremos un protón y una partícula alfa con la misma energía cinética. ¿Qué relación existe entre las longitudes de onda de De Broglie correspondientes a las dos partículas?

**Solución:** Utilicemos el subíndice  $\alpha$  para referirnos a la partícula alfa y el  $p$  para el protón. De acuerdo con el concepto de energía cinética:

$$E_{c_\alpha} = \frac{1}{2} m_\alpha \cdot v_\alpha^2 \quad [1]$$

$$E_{c_p} = \frac{1}{2} m_p \cdot v_p^2 \quad [2]$$

Como, según el enunciado del problema, las dos partículas tienen la misma energía cinética, igualando las expresiones [1] y [2], tenemos:

$$m_\alpha \cdot v_\alpha^2 = m_p \cdot v_p^2 \quad [3]$$

Por otra parte:  $m_\alpha = 4 m_p$ . Si sustituimos este dato en la ecuación [3] y simplificamos, se obtiene:

$$v_p = 2 \cdot v_\alpha$$

Apliquemos, ahora, la ecuación de De Broglie:

$$\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_p} = \frac{h/p_\alpha}{h/p_p} = \frac{p_p}{p_\alpha} = \frac{m_p \cdot v_p}{m_\alpha \cdot v_\alpha} = \frac{m_p \cdot 2 v_\alpha}{4 m_p \cdot v_\alpha} = \frac{1}{2}$$

Resulta, finalmente:

$$\lambda_p = 2 \cdot \lambda_\alpha$$

- 5.25. En una experiencia de laboratorio en la que se analiza la dispersión de un haz de rayos X de  $0,80 \text{ \AA}$  de longitud de onda por un bloque de carbón, se observa la radiación dispersada a  $90^\circ$  del haz incidente. Calcular:

- la longitud de onda del haz dispersado;
- la variación de longitud de onda que experimentó el haz incidente;
- la energía cinética del electrón de retroceso.

**Solución:**

- a) Aplicando la ecuación correspondiente al efecto Compton:

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{m \cdot c} (1 - \cos \varphi)$$

se tiene:

$$\lambda' = \lambda + \frac{h}{m \cdot c} (1 - \cos \varphi) = 0,80 \cdot 10^{-10} \text{ m} +$$

$$+ \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}} (1 - 0) =$$

$$= 0,80 \cdot 10^{-10} \text{ m} + 2,43 \cdot 10^{-12} \text{ m} = 0,8243 \cdot 10^{-10} \text{ m} = \boxed{0,8243 \text{ \AA}}$$

b)

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m \cdot c} (1 - \cos^2 \varphi) = 2,43 \cdot 10^{-12} \text{ m} = \boxed{0,0243 \text{ \AA}}$$

c) La energía que adquiere el electrón de retroceso será la diferencia entre las energías que poseen, respectivamente, el fotón incidente y el dispersado:

$$E_{\text{electrón}} = E_{\text{fotón incidente}} - E_{\text{fotón dispersado}}$$

$$\text{Energía del fotón incidente} = E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} =$$

$$= 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{0,80 \cdot 10^{-10} \text{ m}} = 24,86 \cdot 10^{-16} \text{ J}$$

$$\text{Energía del fotón dispersado} = E' = h \cdot \nu' = h \cdot \frac{c}{\lambda'} =$$

$$= 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{0,8243 \cdot 10^{-10} \text{ m}} = 24,13 \cdot 10^{-16} \text{ J}$$

$$\text{Energía cinética del electrón} = 24,86 \cdot 10^{-16} \text{ J} - 24,13 \cdot 10^{-16} \text{ J} =$$

$$= 0,73 \cdot 10^{-16} \text{ J} = 0,73 \cdot 10^{-16} \text{ J} \cdot \frac{1 \text{ eV}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = \boxed{456,25 \text{ eV}}$$

5.26. Un fotón correspondiente a la zona de rayos X del espectro, cuya energía inicial es 5 000 eV, es difundido  $60^\circ$  al chocar con un electrón libre en reposo. Calcular para dicho fotón:

- la variación de su longitud de onda;
- la variación de su frecuencia;
- la variación de su energía.

**Solución:**

a)

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m \cdot c} (1 - \cos \varphi) =$$

$$= \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}} \left(1 - \frac{1}{2}\right) =$$

$$= 1,215 \cdot 10^{-12} \text{ m} = \boxed{1,215 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}}$$

La longitud de onda del fotón aumenta, lo cual es lógico, ya que el fotón, al interactuar con el electrón, pierde energía.

b) La frecuencia del fotón incidente es:

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{5\,000\text{ eV} \cdot \frac{1,6 \cdot 10^{-19}\text{ J}}{1\text{ eV}}}{6,625 \cdot 10^{-34}\text{ J} \cdot \text{s}} = 1,2075 \cdot 10^{18}\text{ s}^{-1}$$

y su longitud de onda:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \cdot 10^8\text{ m/s}}{1,2075 \cdot 10^{18}\text{ s}^{-1}} = 2,4845 \cdot 10^{-10}\text{ m}$$

Por el contrario, la longitud de onda del fotón difundido es:

$$\begin{aligned}\lambda' &= \lambda + \Delta\lambda = 2,4845 \cdot 10^{-10}\text{ m} + 1,215 \cdot 10^{-12}\text{ m} = \\ &= 2,497 \cdot 10^{-10}\text{ m}\end{aligned}$$

y su frecuencia:

$$\nu' = \frac{c}{\lambda'} = \frac{3 \cdot 10^8\text{ m/s}}{2,497 \cdot 10^{-10}\text{ m}} = 1,2015 \cdot 10^{18}\text{ s}^{-1}$$

Por tanto, la variación de frecuencia que experimenta el fotón es:

$$\Delta\nu = \nu' - \nu = 1,2015 \cdot 10^{18}\text{ s}^{-1} - 1,2075 \cdot 10^{18}\text{ s}^{-1} = \boxed{-6 \cdot 10^{15}\text{ s}^{-1}}$$

La frecuencia del fotón disminuye, consecuentemente con su pérdida de energía.

c) Calculemos, por último, la variación de energía del fotón:

$$\begin{aligned}\Delta E &= h \cdot \Delta\nu = 6,625 \cdot 10^{-34}\text{ J} \cdot \text{s} \cdot (-6 \cdot 10^{15}\text{ s}^{-1}) = -3,975 \cdot 10^{-18}\text{ J} = \\ &= -3,975 \cdot 10^{-18}\text{ J} \cdot \frac{1\text{ eV}}{1,6 \cdot 10^{-19}\text{ J}} = \boxed{-24,84\text{ eV}}\end{aligned}$$

5.27. Un fotón de  $2\text{ \AA}$  de longitud de onda interacciona con un electrón libre, tras de lo cual su longitud de onda pasa a ser de  $2,03645\text{ \AA}$ . Calcular:

- el ángulo de difusión;
- la energía cinética con que sale despedido el electrón.

**Solución:**

- La variación de la longitud de onda de un fotón, a causa del efecto Compton, viene dada por:

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m \cdot c} \cdot (1 - \cos \varphi)$$

Si en esta ecuación sustituimos los datos numéricos del enunciado del problema, tenemos:

$$2,03645 \cdot 10^{-10} \text{ m} - 2 \cdot 10^{-10} \text{ m} = \frac{6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}} \cdot (1 - \cos \varphi)$$

de donde:  $\cos \varphi = -\frac{1}{2}$ , y, por consiguiente:

$$\boxed{\varphi = 120^\circ}$$

b) Aplicando el principio de conservación de la energía, y designando por  $E_c$  la energía cinética con que sale despedido el electrón, tenemos:

$$\begin{aligned} E_c &= E - E' = \frac{h \cdot c}{\lambda} - \frac{h \cdot c}{\lambda'} = h \cdot c \cdot \left( \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda'} \right) = \frac{h \cdot c \cdot \Delta\lambda}{\lambda \cdot \lambda'} = \\ &= \frac{6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m/s} \cdot 3,645 \cdot 10^{-12} \text{ m}}{2 \cdot 10^{-10} \text{ m} \cdot 2,03645 \cdot 10^{-10} \text{ m}} = 1,779 \cdot 10^{-17} \text{ J} = \\ &= 1,779 \cdot 10^{-17} \text{ J} \cdot \frac{1 \text{ eV}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = \boxed{111,2 \text{ eV}} \end{aligned}$$

5.28. *Calcular la velocidad de una partícula  $\alpha$  que lleva una onda asociada cuya longitud de onda es igual a la de un electrón que se mueve con una velocidad de  $1,5 \cdot 10^4 \text{ km/s}$ .*

**Solución:** La longitud de la onda asociada a la partícula  $\alpha$  es:

$$\lambda_\alpha = \frac{h}{m_\alpha \cdot v_\alpha}$$

y la del electrón:

$$\lambda_e = \frac{h}{m_e \cdot v_e}$$

Como ambas son iguales:  $\frac{h}{m_\alpha \cdot v_\alpha} = \frac{h}{m_e \cdot v_e}$ , de donde:

$$v_\alpha = \frac{m_e \cdot v_e}{m_\alpha} = \frac{m_e \cdot 1,5 \cdot 10^4 \text{ km/s}}{1836 \cdot 4 \cdot m_e} = \boxed{2,05 \text{ km/s}}$$

5.29. *Cierto elemento radiactivo emite partículas  $\alpha$  que tienen una energía de  $4,8 \text{ MeV}$ . Sabiendo que la masa de una partícula  $\alpha$  es  $6,62 \cdot 10^{-24} \text{ g}$ , ¿cuál es la longitud de onda de De Broglie asociada a una de esas partículas?*

**Solución:** Hallemos, en primer lugar, la velocidad de las partículas  $\alpha$  teniendo en cuenta que  $4,8 \text{ MeV} = 4,8 \text{ MeV} \cdot \frac{1,6 \cdot 10^{-13} \text{ J}}{1 \text{ MeV}} = 7,68 \cdot 10^{-13} \text{ J}$ .

Como  $E = \frac{1}{2} m \cdot v^2$ , resulta:

$$v = \sqrt{\frac{2E}{m}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 7,68 \cdot 10^{-13} \text{ J}}{6,62 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}} = 1,523 \cdot 10^7 \text{ m/s}$$

La longitud de la onda asociada a estas partículas  $\alpha$  es:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{6,62 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot 1,523 \cdot 10^7 \text{ m/s}} = \boxed{6,57 \cdot 10^{-15} \text{ m}}$$

5.30. Para cada una de las órbitas sucesivas del electrón del átomo de hidrógeno, definidas en la teoría de Bohr por los números cuánticos  $n = 1, 2, 3, 4$  y  $5$ , calcular:

- El radio, en  $\text{Å}$ , de la órbita correspondiente.
- La velocidad del electrón.
- La longitud de onda de De Broglie, en  $\text{Å}$ , asociada al movimiento del electrón.
- La relación entre la longitud de cada órbita,  $L$ , y la de la onda de De Broglie correspondiente.

**Solución:**

- a) Los radios de las órbitas vienen dados por:

$$r = n^2 \cdot \frac{h^2}{4\pi^2 m \cdot e^2}$$

donde, si operamos en el sistema de unidades electrostáticas, se obtiene:

$$\boxed{r = n^2 \cdot 0,5292 \text{ (Å)}}$$

- b) La ecuación que nos da la velocidad del electrón es:

$$v = \frac{n \cdot h}{2\pi \cdot m \cdot r}$$

que, sustituyendo datos numéricos, se convierte en:

$$\boxed{v = \frac{2,19 \cdot 10^6}{n} \text{ (m/s)}}$$

- c) La longitud de onda de De Broglie, asociada al movimiento del electrón, viene dada por:

$$\lambda_B = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot \frac{2,19 \cdot 10^6}{n} \text{ (m/s)}} =$$

$$= 3,325 \cdot 10^{-10} \cdot n \text{ (m)} = \boxed{3,325 \cdot n \text{ (Å)}}$$

- d) La longitud de cada órbita será:

$$L = 2 \pi r = 2 \pi \cdot n^2 \cdot 0,5292 \text{ (Å)} = 3,325 \cdot n^2 \text{ (Å)}$$

Por tanto:

$$\frac{L}{\lambda_B} = \frac{3,325 \cdot n^2 \text{ (Å)}}{3,325 \cdot n \text{ (Å)}} = n$$

Sustituyendo en cada una de las cuatro fórmulas  $n$  por los valores 1, 2, 3, 4 y 5, obtenemos:

	Unidad	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$
a)	$r \text{ (Å)}$	0,5292	2,167	4,763	8,467	13,23
b)	$v \text{ (m/s)}$	$2,19 \cdot 10^6$	$1,09 \cdot 10^6$	$7,29 \cdot 10^5$	$5,47 \cdot 10^5$	$4,38 \cdot 10^5$
c)	$\lambda_B \text{ (Å)}$	3,325	6,650	9,975	13,30	16,62
d)	$L/\lambda_B$	1	2	3	4	5

- 5.31. Calcular la masa equivalente de un fotón asociado a una radiación de frecuencia  $\nu = 10^{15} \text{ s}^{-1}$ .

**Solución:** La masa equivalente del fotón es:

$$m = \frac{E}{c^2} = \frac{h \cdot \nu}{c^2} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}}{(3 \cdot 10^8 \text{ m/s})^2} = \boxed{7,36 \cdot 10^{-36} \text{ kg}}$$

- 5.32. ¿Es posible determinar con exactitud la posición y velocidad de un electrón en un instante dado? Razonar la contestación.

**Solución:** El principio de incertidumbre de Heisenberg, consecuencia, a su vez, de la hipótesis de De Broglie, nos habla de la imposibilidad de poder determinar simultáneamente y con exactitud la posición de una partícula y su momento lineal. Esto nos lleva a considerar que el movimiento del electrón no puede reducirse a órbitas sencillas y bien definidas, puesto que si así fuera podríamos conocer exactamente su posición y su momento lineal en cada instante.

Por eso, actualmente no se habla de órbitas, sino de zonas donde con mayor probabilidad podemos encontrar al electrón (**orbitales**).

No obstante, en ocasiones se considera al electrón exclusivamente como partícula, en cuyo caso sí es posible determinar su posición y velocidad.

5.33. *¿Qué se entiende por zona de densidad electrónica? ¿Quiere decir que es la región donde con toda seguridad se encuentra el electrón?*

**Solución:** Zonas de densidad electrónica son aquellas regiones del espacio cuyo volumen comprende una probabilidad del orden del 90-99 % de presencia de carga eléctrica; es decir: dentro de esa zona existe un 90-99 % de probabilidad de localizar al electrón.

No se quiere decir que en esa zona haya certeza de localizar al electrón, sino que es la zona donde con más probabilidad puede encontrarse.

5.34. *En el modelo de Bohr decíamos que los electrones describen órbitas; en el modelo de la nube de carga decimos que los electrones ocupan orbitales. ¿Qué se quiere expresar con eso?*

**Solución:** Véase la respuesta a las cuestiones 5.32 y 5.33.

5.35. (\*) *Durante este siglo, especialmente en su primer tercio, diversos modelos han ido refinando la idea del átomo, hasta alcanzar el concepto que actualmente tenemos de él. En relación con este tema, responder a las siguientes cuestiones:*

- Describir brevemente el modelo atómico de Bohr (evitando expresiones matemáticas).*
- Enunciar y comentar someramente el principio de incertidumbre de Heisenberg.*
- Explicar lo que se entiende por orbitales atómicos en la moderna Mecánica Cuántica (ondulatoria) e ilustrar cómo puede llegarse intuitivamente a los mismos a partir de las órbitas de Bohr y el principio de incertidumbre.*

**Solución:**

a) Bohr propuso un modelo atómico válido para el átomo de hidrógeno y basado en los siguientes postulados:

- Para el electrón sólo son posibles unas órbitas determinadas, circulares, llamadas **órbitas estacionarias**, en las que el electrón situado en ellas no emite energía.
- En dichas órbitas se cumplirá, además, que el momento cinético del electrón ( $I \cdot \omega = m \cdot v \cdot r$ ) ha de ser un múltiplo entero de  $h/2\pi$  ( $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ):

$$\boxed{m \cdot v \cdot r = n \cdot \frac{h}{2\pi}}$$

- El salto del electrón desde una órbita estacionaria de mayor energía a otra de energía menor, da lugar a la emisión de una radiación electromagnética (luz), de forma que el valor de la energía emitida es siempre un fotón (cuanto de luz):

$$E_i - E_f = \text{fotón}$$

Evidentemente, para que este salto electrónico sea posible habrá que «excitar» previamente al electrón comunicándole energía, también cuantizada, y haciéndole subir a órbitas más energéticas. Por tanto:

- Si  $E_i > E_f$ , el electrón emite energía.
- Si  $E_i < E_f$ , el electrón absorbe energía.

Como, según la teoría de Planck, la energía de un fotón viene dada por:

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

la expresión matemática del tercer postulado de Bohr quedará así:

$$E_i - E_f = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

La teoría de Bohr resulta directamente aplicable al **átomo de hidrógeno** y a los iones hidrogenoides, pero presenta ciertas deficiencias a la hora de aplicarla a átomos polielectrónicos, como consecuencia de muchas simplificaciones efectuadas a lo largo del cálculo.

Así:

- Supone que las órbitas descritas por el electrón son circulares.
- Considera infinita la masa del núcleo respecto a la del electrón, cuando en realidad la masa del núcleo de hidrógeno es unas 1 840 veces mayor que la del electrón.
- Supone que el núcleo está fijo, y, en realidad, se está moviendo; siendo lo correcto en este caso, como enseña la Dinámica, calcular la masa reducida del sistema:

$$\mu = \frac{m \cdot m'}{m + m'} = \frac{m}{1 + \frac{m}{m'}}$$

( $m$  = masa del electrón;  $m'$  = masa del núcleo).

- No incorpora las nuevas teorías de la Física (Mecánica Relativista) a los fenómenos atómicos (ejemplo: corrección relativista de la masa).
- b) Según la Mecánica clásica, si se conocen la posición y la velocidad iniciales de una partícula podemos predecir **con exactitud** su nueva posición y velocidad al cabo de un tiempo  $\Delta t$ . Pero esto, en el mundo microfísico —mundo de pequeñas partículas— ya no es posible, como nos demuestran las experiencias relativas a difracción de electrones, prueba evidente de que se trata de un fenómeno ondulatorio; lo que hace imposible la determinación simultánea y exacta de su posición y velocidad.

En concreto, y para el caso de los electrones, lo único que podemos suponer es que el electrón está dentro de un grupo de ondas que se extienden a una pequeña región del espacio y que su posición en un cierto instante no puede especificarse con el deseado grado de precisión.

Esta dificultad que se presenta en la Mecánica de pequeñas partículas fue puesta de manifiesto por W. Heisenberg, al proponer, en 1927, el

llamado Principio de Indeterminación o Incertidumbre. Su enunciado general es el siguiente:

**Siempre que se opere con variables conjugadas, el producto de los errores cometidos en la determinación simultánea de ambas variables ha de ser igual o mayor que la constante de Planck.**

Lo que referido a las magnitudes posición y momento lineal se traduciría en estos términos:

**El producto de la incertidumbre  $\Delta x$  de la medida de las coordenadas de la partícula por la incertidumbre  $\Delta p_x$  de la medida simultánea del momento lineal, ha de ser igual o mayor que la constante de Planck.  
Matemáticamente:  $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h$**

- c) El movimiento de un electrón, como consecuencia de su comportamiento dual de onda y partícula, no puede confinarse a unas **órbitas sencillas bien definidas**, puesto que, si así fuera, podríamos determinar exactamente su posición y su momento lineal en cada instante, lo que estaría en contradicción con el Principio de Incertidumbre.

En un intento de dar solución al problema planteado, el físico alemán Erwin Schrödinger, en 1926, incorporó las «ondas de De Broglie» a las ecuaciones generales previstas en la Mecánica clásica para el movimiento ondulatorio, llegando a obtener una ecuación cuyas soluciones implican la introducción de ciertos coeficientes llamados números cuánticos,  **$n$ ,  $l$  y  $m_l$** . Los valores posibles de estos números cuánticos determinan unas regiones o **zonas del espacio donde es máxima la probabilidad de encontrar al electrón**. Estas zonas reciben el nombre de **orbitales**.

- 5.36. *¿Por qué en el átomo sólo pueden existir unos determinados orbitales y unas determinadas energías?*

**Solución:** El estudio de los espectros atómicos (emisión de un determinado tipo de energía radiante, y no otra) parece indicar que dentro del átomo el electrón debe estar sometido a ciertas condiciones en cuanto a los valores de energía que pueda poseer. Tanto los postulados de Bohr como los principios de la Mecánica Cuántica nos llevan a establecer que, en la corteza atómica, sólo son posibles ciertos orbitales y ciertas energías.

- 5.37. *¿Qué son los números cuánticos? ¿Qué representan?*

**Solución:** Se denominan números cuánticos a los parámetros que definen los posibles orbitales permitidos en cada átomo. Son los siguientes:

- a) El **número cuántico principal**, representado por la letra  **$n$** . Puede tomar los valores 1, 2, 3, ... Geométricamente, representa el volumen efectivo del orbital.
- b) El **número cuántico secundario**, designado por la letra  **$l$** . Determina la forma de la región donde se mueve el electrón. Puede tomar los valores enteros desde 0 hasta  $n-1$ .

- c) El **número cuántico magnético**, representado por  $m_l$ , y que para un valor de  $l$ , puede tomar los valores enteros desde  $-l$  hasta  $+l$ . Representa la orientación de un orbital determinado.
- d) El **número cuántico de spin**, designado por  $m_s$ , determina cuál va a ser el giro del electrón sobre sí mismo. Puede tomar los valores  $1/2$  y  $-1/2$ .

5.38. *¿Qué números cuánticos son precisos para determinar un orbital? ¿Y para fijar el estado cuántico de un electrón?*

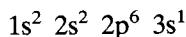
**Solución:** Un orbital queda determinado por los números cuánticos principal, secundario y magnético.

El estado cuántico de un electrón queda fijado por los cuatro números cuánticos definidos en la cuestión anterior.

5.39. *El sodio tiene 11 protones en el núcleo. Escribir su configuración electrónica más estable.*

*En esta configuración aparecen, con una cierta ocupación electrónica, los orbitales 1s, 2s y 2p del sodio. Explicar las diferencias existentes entre las tres clases de orbitales.*

**Solución:** Como el átomo de sodio tiene 11 electrones, su configuración electrónica más estable será:



Los orbitales **1s** y **2s**, ambos de forma esférica, se diferencian en el tamaño. Los orbitales **2p** se diferencian de los anteriores en que tienen forma de lóbulos, dirigidos perpendicularmente entre sí.

5.40. (\*) *Como es sabido, cada electrón dentro de un átomo se caracteriza por un conjunto de cuatro números cuánticos, conjunto que es irrepetible dentro de un mismo átomo. Supongamos cuatro electrones de un átomo representados por sus cuartetos de números cuánticos. Dar contestación razonada a los siguientes puntos:*

- a) *¿Son correctos todos los cuartetos de números cuánticos o hay alguno(s) imposible(s)?*
- b) *Indicar el tipo de orbital atómico en que se encuentra cada electrón «correcto» y dibujar las formas geométricas de los que se conozcan*
- c) *Ordenar los electrones según un criterio de energía creciente.*

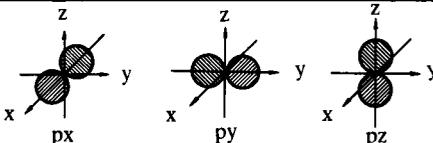
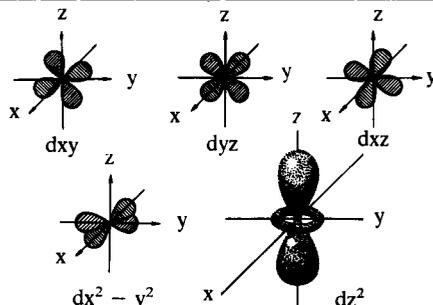
	$n$	$l$	$m_l$	$m_s$
<b>Electrón 1</b>	4	1	-1	-1/2
<b>Electrón 2</b>	3	1	2	-1/2
<b>Electrón 3</b>	1	0	0	+1/2
<b>Electrón 4</b>	4	2	0	-1/2

**Solución:**

- a) Son «correctos» todos los cuartetos, menos el correspondiente al electrón 2, cuyo valor de  $m_l$  es imposible.

- b) El electrón 1 se encuentra en un orbital  $p$  ( $l = 1$ ), el 3 en uno  $s$  ( $l = 0$ ) y el 4 en uno  $d$  ( $l = 2$ ).

Las formas geométricas de los orbitales  $s$ ,  $p$  y  $d$  son las siguientes:

Orbital	Forma geométrica
s	
p	 $p_x$ $p_y$ $p_z$
d	 $d_{xy}$ $d_{yz}$ $d_{xz}$ $d_{x^2 - y^2}$ $d_{z^2}$

- c) El orden de energía pedido es:

**Electrón 3 < Electrón 1 < Electrón 4**

5.41. (\*) Aunque el sistema periódico de los elementos fue establecido de forma experimental por Mendeleiev y Meyer, no es sino consecuencia de la cuantización de los niveles energéticos y puede ser construido «teóricamente» con ayuda del principio de exclusión de Pauli y la regla de máxima multiplicidad de Hund.

- Enunciar el principio de Pauli y la regla de Hund.
- Explicar con detalle su aplicación, dando las estructuras electrónicas de los elementos del segundo período (litio a neón).
- ¿Por qué decimos que  $F^-$ ,  $Ne$  y  $Na^+$  son isoelectrónicos?

**Solución:**

- a) El principio de exclusión de Pauli se puede enunciar así:

**En un átomo cualquiera no pueden existir dos electrones en el mismo estado cuántico.**

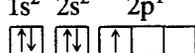
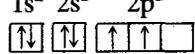
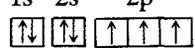
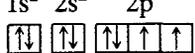
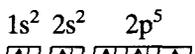
O también:

**El grupo de valores asignados a los cuatro números cuánticos que definen el estado de un electrón debe ser diferente para los distintos electrones de cada átomo.**

La regla de máxima multiplicidad de Hund establece que:

Los electrones, al ocupar un subnivel, deberán distribuirse en el mayor número de orbitales posibles (máxima multiplicidad o desapareamiento máximo) y de forma que sus spines sean paralelos.

b)

Elemento	Número atómico	Configuración electrónica	Números cuánticos (n, l, m <sub>l</sub> , m <sub>s</sub> )
Litio	3	1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup> 	(1,0,0,-1/2), (1,0,0,+1/2), (2,0,0,-1/2)
Berilio	4	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 	(1,0,0,-1/2), (1,0,0,+1/2), (2,0,0,-1/2), (2,0,0,+1/2),
Boro	5	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup> 	(1,0,0,-1/2), (1,0,0,+1/2), (2,0,0,-1/2), (2,0,0,+1/2), (2,1,-1,-1/2)
Carbono	6	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup> 	(1,0,0,-1/2), (1,0,0,+1/2), (2,0,0,-1/2), (2,0,0,+1/2), (2,1,-1,-1/2), (2,1,0,-1/2)
Nitrógeno	7	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> 	(1,0,0,-1/2), (1,0,0,+1/2), (2,0,0,-1/2), (2,0,0,+1/2), (2,1,-1,-1/2), (2,1,0,-1/2), (2,1,+1,-1/2)
Oxígeno	8	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup> 	(1,0,0,-1/2), (1,0,0,+1/2), (2,0,0,-1/2), (2,0,0,+1/2), (2,1,-1,-1/2), (2,1,0,-1/2), (2,1,+1,-1/2), (2,1,-1,+1/2)
Flúor	9	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup> 	(1,0,0,-1/2), (1,0,0,+1/2), (2,0,0,-1/2), (2,0,0,+1/2), (2,1,-1,-1/2), (2,1,0,-1/2), (2,1,+1,-1/2), (2,1,-1,+1/2), (2,1,0,+1/2)
Neón	10	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 	(1,0,0,-1/2), (1,0,0,+1/2), (2,0,0,-1/2), (2,0,0,+1/2), (2,1,-1,-1/2), (2,1,0,-1/2), (2,1,+1,-1/2), (2,1,-1,+1/2), (2,1,0,+1/2), (2,1,+1,+1/2)

Puede observarse, de acuerdo con el principio de Pauli, cómo en cada elemento los electrones difieren en los valores de sus números cuánticos.

Por otra parte, en el carbono, nitrógeno y oxígeno los electrones se distribuyen en los orbitales 2p de forma tal que su desapareamiento resulte máximo.

- c) El átomo de Ne y los iones  $F^-$  y  $Na^+$  tienen la misma configuración electrónica ( $1s^2 2s^2 2p^6$ ); por eso se dice que son isoelectrónicos.

5.42. Describir la estructura del átomo de aluminio (número atómico, 13; número másico, 27).

**Solución:**

- a) Composición del núcleo:

$$N.^{\circ} \text{ de protones} = N.^{\circ} \text{ atómico} = 13$$

$$N.^{\circ} \text{ de neutrones} = N.^{\circ} \text{ másico} - N.^{\circ} \text{ atómico} = 27 - 13 = 14$$

**El núcleo está formado por 13 protones y 14 neutrones.**

- b) Configuración electrónica:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

5.43. Si el número cuántico principal es 4, ¿qué valores pueden tomar  $l$ ,  $m_l$  y  $m_s$ ?

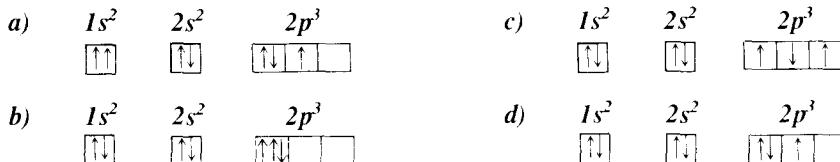
**Solución:**

$l$	$m_l$	$m_s$
0	0	$1/2$ $-1/2$
1	-1	$1/2$ $-1/2$
	0	$1/2$ $-1/2$
	+1	$1/2$ $-1/2$
2	-2	$1/2$ $-1/2$
	-1	$1/2$ $-1/2$
	0	$1/2$ $-1/2$
	+1	$1/2$ $-1/2$
	+2	$1/2$ $-1/2$
3	-3	$1/2$ $-1/2$
	-2	$1/2$ $-1/2$
	-1	$1/2$ $-1/2$
	0	$1/2$ $-1/2$
	+1	$1/2$ $-1/2$
	+2	$1/2$ $-1/2$
	+3	$1/2$ $-1/2$

5.44. ¿Cuántos electrones diferentes pueden existir con  $n = 4$  y  $l = 3$ ?

**Solución:** Para  $n = 4$  y  $l = 3$  son posibles siete valores de  $m_l$  ( $-3, -2, -1, 0, +1, +2$  y  $+3$ ) y, para cada uno de ellos, a su vez, 2 valores de  $m_s$  ( $+1/2$  y  $-1/2$ ). Como estos valores definen el estado cuántico de un electrón, pueden existir 14 electrones diferentes.

5.45. Explicar por qué estas notaciones no son correctas para el átomo de nitrógeno:



**Solución:**

- En el orbital  $1s$  los dos electrones poseen el mismo spin (contradice el principio de exclusión de Pauli), y en los  $2p$  no se cumple el principio de Hund (no hay máxima multiplicidad).
- Hay tres electrones en un mismo orbital, lo que es imposible.
- Hay máxima multiplicidad, pero los electrones  $2p$  no tienen paralelos sus spines.
- No se cumple el principio de Hund (máxima multiplicidad).

5.46. Indicar cuál o cuáles de los siguientes grupos de tres valores correspondientes a  $n$ ,  $l$  y  $m_l$  son permitidos:

- |                  |                 |                  |
|------------------|-----------------|------------------|
| a) $(3, -1, 1);$ | c) $(4, 2, 0);$ | e) $(5, 3, -3);$ |
| b) $(1, 1, 3);$  | d) $(0, 0, 0);$ | f) $(3, 1, 1).$  |

Si no son permitidos, explicar por qué.

**Solución:** Son permitidos los grupos c), e) y f). Las razones por las que los grupos a), b) y d) son prohibitivos son las siguientes:

Grupo a).-El número cuántico  $l$  nunca puede ser negativo.

Grupo b).-El valor máximo de  $l$  es  $n-1$  (en este caso, 0). Por otra parte, para  $l=0$  el único valor posible de  $m_l$  es 0 (no 3).

Grupo d).-El número cuántico principal  $n$  nunca puede valer 0.

5.47. Dar los cuatro números cuánticos del último electrón que forma parte de los elementos que tienen los siguientes valores de  $Z$ : 1, 2, 24.

**Solución:** La configuración electrónica del elemento cuyo número atómico es  $Z = 1$  es:  $1s^1$ . Los cuatro números cuánticos que definen el estado de su único electrón son:  $(1, 0, 0, -1/2)$ .

Para el elemento de  $Z = 2$ , los números cuánticos característicos de su electrón diferenciador son:  $(1, 0, 0, +1/2)$ .

Por último, la configuración electrónica del elemento de número atómico

$Z = 24$  es:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$ . Los números cuánticos correspondientes a su último electrón son: (3, 2, +1,  $-1/2$ ).

5.48. Teniendo en cuenta los valores que pueden tener los números cuánticos, deducir razonadamente:

- Los electrones que puede haber en un orbital s.
- Los electrones que caben en un subnivel p.
- Los electrones que puede haber en el nivel  $n = 2$ .
- La configuración electrónica de los elementos  $Z = 18$  y  $Z = 26$ .

**Solución:**

- En un orbital s —lo mismo que en cualquier orbital— sólo puede haber dos electrones con sus spines desapareados.
- En un subnivel p existen 3 orbitales p. Como cada uno de ellos puede alojar un máximo de 2 electrones, en cada subnivel p caben 6 electrones, como máximo.
- En el nivel  $n=2$  existen 1 orbital s (2 electrones) y 3 orbitales p (6 electrones). Por tanto, el número máximo de electrones que puede haber en el orbital  $n = 2$  es 8; lo cual está de acuerdo con la regla:  $x = 2 \cdot n^2$ .
- La configuración electrónica de los elementos  $Z = 18$  y  $Z = 26$  es:



5.49. Indicar los cuatro números cuánticos que caracterizan a cada uno de los seis electrones del carbono en su estado fundamental.

**Solución:**

	n	l	$m_l$	$m_s$
<b>Electrón 1</b>	1	0	0	$-1/2$
<b>Electrón 2</b>	1	0	0	$+1/2$
<b>Electrón 3</b>	2	0	0	$-1/2$
<b>Electrón 4</b>	2	0	0	$+1/2$
<b>Electrón 5</b>	2	1	-1	$-1/2$
<b>Electrón 6</b>	2	1	0	$-1/2$

5.50. Indicar si las siguientes configuraciones electrónicas corresponden a un átomo en estado fundamental, en estado excitado, o si no son válidas:

- $1s^1 2s^2 2p^1 3s^1$ ;
- $1s^2 2s^2 2p^4$ ;
- $1s^2 2s^3 2p^6 3s^2$ ;
- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ ;
- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1 4s^1$ .

**Solución:** Corresponden a un átomo en estado fundamental las configuraciones b) y d); en estado excitado, las a) y e), y no es válida la configuración c), ya que en el orbital 2s no puede haber tres electrones.

5.51. Sean las configuraciones electrónicas de los átomos neutros:

$$A (1s^2 2s^2 2p^6 3s^1) \text{ y } B (1s^2 2s^2 2p^6 6p^1).$$

Razonar si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

- A y B representan elementos distintos.
- Se necesita energía para pasar de A a B.
- Se requiere una menor energía para arrancar un electrón de B que de A.

**Solución:**

- Falsa.** A y B son el mismo elemento, ya que tienen el mismo número de electrones.
- Verdadera,** ya que A corresponde a un átomo en estado fundamental y B en estado excitado.
- Verdadera.** Como el átomo B se encuentra en estado excitado, su contenido energético es mayor que el de A, y, por consiguiente, se requiere una energía menor para su ionización.

5.52. (\*) Calcular en erg/át y en eV/át la diferencia de energías entre los orbitales 1s y 2p del átomo de cobre, sabiendo que la frecuencia de la radiación emitida en la transición electrónica 2p - 1s es  $1,95 \cdot 10^{12}$  MHz.

**Solución:**

$$\Delta E = h \cdot \nu = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 1,95 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} = 1,29 \cdot 10^{-15} \frac{\text{J}}{\text{át}} =$$

$$= 1,29 \cdot 10^{-15} \frac{\text{J}}{\text{át}} \cdot \frac{10^7 \text{ erg}}{1 \text{ J}} = \boxed{1,29 \cdot 10^{-8} \frac{\text{erg}}{\text{át}}}$$

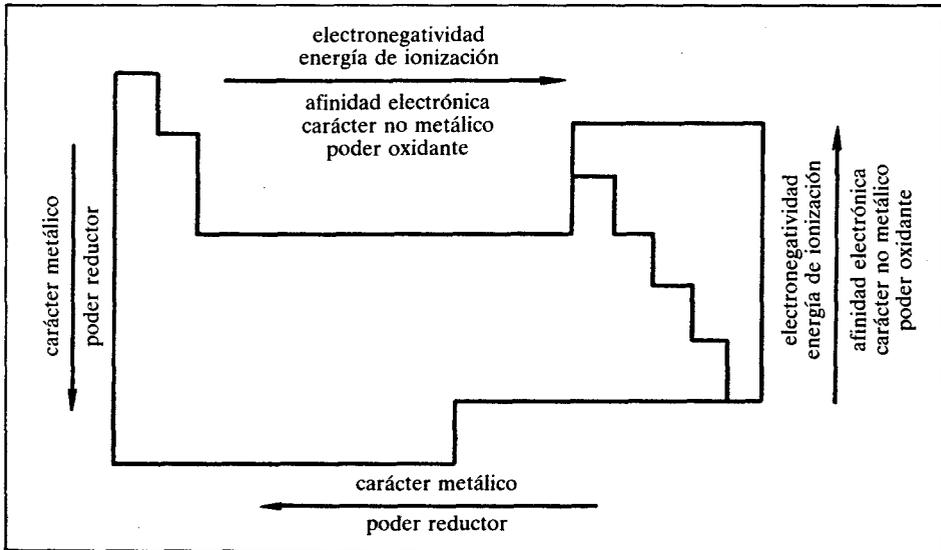
$$\Delta E = 1,29 \cdot 10^{-15} \frac{\text{J}}{\text{át}} \cdot \frac{1 \text{ eV}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = \boxed{8\,074 \frac{\text{eV}}{\text{át}}}$$

# 6. SISTEMA PERIÓDICO

## FORMULARIO-RESUMEN

### PROPIEDADES PERIÓDICAS

- Volumen atómico
- Radio atómico
- Radio iónico
- Energía de ionización
- Afinidad electrónica
- Electronegatividad
- Capacidad de combinación con el hidrógeno
- Puntos de fusión y ebullición



## 6. SISTEMA PERIÓDICO

- 6.1. *Antiguamente se ordenaban los elementos según su peso atómico creciente. Sin embargo, en la actualidad, se hace en orden creciente de su número atómico. ¿Qué ventajas aporta esta nueva ordenación? ¿Por qué se aprecian pocas diferencias en la ordenación tanto si se sigue un criterio como otro?*

**Solución:** Sabemos que las propiedades químicas de un elemento, y también parte de las propiedades físicas, dependen de la distribución electrónica de la corteza del átomo y, por tanto, del número atómico del elemento.

Por otra parte, de acuerdo con lo expuesto por Moseley relativo a los espectros de rayos X, parece que resulta más conveniente ordenar los elementos teniendo en cuenta su número atómico y no su peso atómico.

No obstante, las diferencias entre una ordenación y otra necesariamente habrán de ser pequeñas, puesto que el número atómico y el peso atómico se relacionan según:  $A = Z + n.^{\circ}$  de neutrones.

- 6.2. *¿Qué significa que las propiedades de los elementos sean función periódica de los números atómicos?*

**Solución:** Las propiedades de los elementos químicos no son arbitrarias, sino que dependen de la estructura electrónica del átomo, variando siempre de una manera periódica; es decir: cada cierto número de elementos, éstos repiten más o menos acusadamente las mismas propiedades, como consecuencia de su idéntica configuración electrónica más externa.

- 6.3. *¿Qué es lo que caracteriza la estructura electrónica de los gases nobles?*

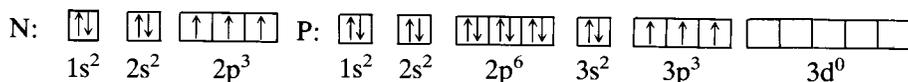
**Solución:** Los gases nobles son elementos situados en el grupo 0 del Sistema Periódico. Estos elementos tienen el último nivel completo, siendo su estructura electrónica externa del tipo  $ns^2 np^6$ , excepto para el helio, cuya estructura es  $1s^2$ .

Son, por tanto, **elementos muy estables.**

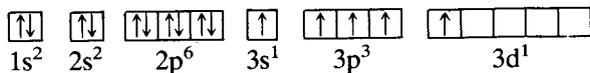
- 6.4. *Los elementos de números atómicos  $Z = 7$  y  $Z = 15$ , que pertenecen al mismo grupo del Sistema Periódico, pueden actuar con la valencia 3 el primero, y con las valencias 3 y 5 el segundo. ¿De qué elementos se trata? Justificar las valencias en base a sus configuraciones electrónicas.*

**Solución:** El elemento de número atómico  $Z = 7$  es el **nitrógeno** y el de  $Z = 15$ , el **fósforo**.

Las configuraciones electrónicas de ambos elementos son:



Vemos que en la configuración del fósforo aparecen orbitales 3d vacíos, de energía no muy diferente de la de los orbitales 3s y 3p, pudiendo, con un mínimo aporte energético, promocionarse electrones a dichos orbitales vacíos.



De esta forma, según los casos, el fósforo puede actuar con las valencias 3 y 5, según que posea 3 ó 5 electrones desapareados, respectivamente.

En cambio, el nitrógeno nunca puede presentar la valencia 5, ya que ello requeriría la promoción de electrones a orbitales vacíos que se encuentran energéticamente muy alejados, por lo que resulta completamente prohibitivo.

- 6.5. *¿Cómo se explica que el nitrógeno y el bismuto pertenezcan al mismo grupo del Sistema Periódico, siendo así que el nitrógeno es un gas y el bismuto un metal sólido?*

**Solución:** El punto de fusión es una propiedad periódica, aumentando generalmente hacia abajo en cada grupo. Resulta lógico, por tanto, que el bismuto ( $Z = 83$ ) sea sólido y el nitrógeno ( $Z = 7$ ) gas.

- 6.6. *¿Por qué los únicos metales de transición que forman compuestos estables con número de oxidación +1 son el cobre, la plata y el oro?*

**Solución:** La configuración electrónica externa de estos tres elementos integrantes del grupo Ib es  $(n-1)d^{10} ns^1$ , por lo que pueden perder fácilmente el electrón  $ns$ , adquiriendo una configuración estable.

- 6.7. *¿Por qué el calcio ( $Z = 20$ ) y el cinc ( $Z = 30$ ) no están situados en el mismo grupo de la Tabla Periódica, si ambos tienen dos electrones en el nivel más externo?*

**Solución:** Las estructuras electrónicas del calcio y del cinc son:



El calcio es un metal alcalinotérreo típico (grupo IIa) y el cinc es un elemento de transición (grupo IIb). Aunque en algunos aspectos ofrezcan comportamientos similares (ej.: ambos pueden actuar como divalentes), en otros son completamente distintos (ej.: el cinc puede formar sales —cincatos—, cosa imposible en el calcio). Ello se debe a que el cinc tiene ocupados orbitales  $d$  de su penúltimo nivel, cosa que no sucede en el calcio.

- 6.8. *Escribe la estructura electrónica completa del flúor y del cloro y deduce qué analogías existen entre estos dos elementos. Deduce también algunas de sus propiedades químicas.*

**Solución:** Las estructuras electrónicas del flúor y del cloro son:



Ambos elementos tienen 7 electrones en su último nivel; por lo tanto, ambos presentarán una gran tendencia a captar 1 electrón para adquirir una estructura estable. Como consecuencia, serán muy electronegativos.

Debido a su gran actividad química, no se encontrarán libres en la naturaleza.

Al ser grande su afinidad electrónica formarán compuestos iónicos con mucha facilidad con los elementos electropositivos y reaccionarán de forma enérgica con el hidrógeno. Las sales que originan con los hidrácidos serán iónicas, fácilmente solubles en agua y descomponibles por la corriente eléctrica.

- 6.9. *El átomo de sodio tiene de número másico  $A = 23$  y ocupa el undécimo lugar en la Tabla Periódica. Explica la constitución de su núcleo y su configuración electrónica y deduce sus propiedades físicas y químicas más significativas.*

**Solución:** Para el sodio se cumple que:

N.º de protones = n.º de electrones = 11

N.º de neutrones =  $23 - 11 = 12$

**El núcleo está constituido por 11 protones y por 12 neutrones.  
La corteza contiene 11 electrones, distribuidos así:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ .**

**Propiedades:** Ofrece una gran tendencia a ceder el electrón periférico. Esto hace que sea muy electropositivo y, como consecuencia, se combinará fácilmente con los elementos muy electronegativos. Será, asimismo, muy sensible al efecto fotoeléctrico.

El ion sodio será muy estable, lo que implica que sólo con gran dificultad podrá ser reducido al estado metálico. Por pertenecer el sodio al grupo de los metales alcalinos, sabemos que su radio atómico y, por tanto, su volumen atómico, son grandes. Esto nos llevará a pensar que la red cristalina del sodio metálico sea poco estable; como consecuencia, será un metal blando, de poca densidad y de bajos puntos de fusión y de ebullición.

Debido a su gran actividad química no se encuentra libre en la naturaleza.

- 6.10. *¿Por qué la configuración electrónica del cromo es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$  y no  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$ ?*

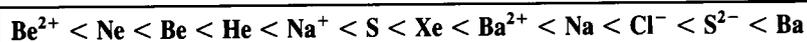
**Solución:** De acuerdo con el principio de Hund, o regla de la **máxima multiplicidad**, los electrones deben distribuirse en el mayor número de orbitales posibles, de forma que sus espines sean paralelos. Por lo tanto, la configuración electrónica del cromo es la primera de las citadas, con todos los orbitales **3d** semiocupados.

- 6.11. *Los iones fluoruro y sodio tienen igual número de electrones, pero el radio del primero es mayor que el del segundo. ¿Por qué?*

**Solución:** La razón se debe a la mayor carga nuclear del catión sodio, que origina una mayor atracción hacia los electrones y, por consiguiente, una reducción de tamaño.

6.12. Ordenar de menor a mayor radio las siguientes especies químicas:  $\text{Be}^{2-}$ ,  $\text{Be}$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Xe}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}$  y  $\text{S}^{2-}$ .

**Solución:**



6.13. Indicar en los siguientes pares de iones cuál es de mayor radio:  $\text{Na}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ;  $\text{Se}^{2-}$  y  $\text{Cl}^-$ ;  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ ;  $\text{S}^{2-}$  y  $\text{S}^{2+}$ ;  $\text{S}^{2-}$  y  $\text{F}^-$ ;  $\text{Li}^+$  y  $\text{Be}^{2+}$ ;  $\text{Au}^+$  y  $\text{Au}^{3+}$ .

**Solución:**



6.14. De los iones  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , ¿cuál tendrá mayor radio? Razonar la respuesta.

**Solución:** Tiene mayor radio el ion  $\text{Fe}^{2+}$ , debido a que tiene 1 electrón más que el  $\text{Fe}^{3+}$ , y al ser mayor la fuerza de repulsión entre los electrones, éstos se encontrarán algo más distanciados entre sí.

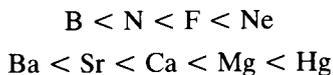
6.15. (\*) En los grupos de elementos siguientes:

- a) B, N, F, Ne.
- b) Mg, Ca, Sr, Ba, Hg.

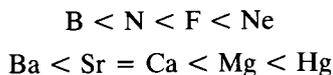
- I) Ordenar de menor a mayor energía de ionización.
- II) Ordenar de menor a mayor electronegatividad.
- III) Indicar a qué grupo del Sistema Periódico pertenece cada elemento.

**Solución:**

I) Con respecto a la energía de ionización:



II) En lo que respecta a la electronegatividad:



III) En la tabla siguiente indicamos el grupo del Sistema Periódico al que pertenece cada elemento:

Elemento	B	N	F	Ne	Mg	Ca	Sr	Ba	Hg
Grupo	IIIb	Vb	VIIb	0	IIa	IIa	IIa	IIa	IIb

6.16. ¿Qué puedes decir acerca de las propiedades químicas del elemento de número atómico  $Z = 3$ ?

**Solución:** Su estructura electrónica será  $1s^2 2s^1$ .

Es un elemento que ofrecerá tendencia a ceder el electrón periférico, transformándose en un ion monopositivo.

Formará compuestos iónicos con los elementos electronegativos, y no se encontrará libre en la naturaleza debido a su gran actividad química. La transformación del ion en el elemento correspondiente será relativamente difícil.

6.17. ¿Por qué los metales alcalinos se ionizan fácilmente?

**Solución:** Los metales alcalinos están comprendidos en el grupo **Ia** del Sistema de Periodos. Son elementos cuya estructura electrónica externa es del tipo  $ns^1$ ; por tanto, ofrecerán una gran tendencia a ceder ese electrón periférico, transformándose en el ion monopositivo correspondiente. Por otra parte, debido a su gran volumen atómico, la posible atracción entre el núcleo y dicho electrón es pequeña, lo que facilita la formación del ion correspondiente.

6.18. Ordenar los siguientes elementos según su energía de ionización creciente: F, Na, Cs y Ne.

**Solución:**  $Cs < Na < F < Ne$

6.19. Las especies químicas H,  $He^+$  y  $Li^{2+}$  son isoelectrónicas. ¿Cuál de ellas posee:

- a) ... mayor energía de ionización?
- b) ... mayor radio?

**Solución:**

- a) El  $Li^{2+}$ ;
- b) El H

6.20. Ordenar los siguientes elementos según su energía de ionización creciente: Ca, Rb, Mg. ¿Cuál de los siguientes átomos posee mayor radio y cuál menor: Mn, Co, Ca, Ba?

**Solución:**

Según la energía de ionización creciente: **Rb < Ca < Mg**.  
El átomo de mayor radio es el Ba, y el de menor, el Co.

6.21. Sabiendo que la energía de ionización del litio es 5,39 eV/átomo, calcular la energía necesaria para producir 5 moles de electrones a partir de litio en estado gaseoso y fundamental.

**Solución:**

$$E = 5 \text{ moles electrones} \cdot \frac{6,02 \cdot 10^{23} \text{ electrones}}{1 \text{ mol electrones}} \cdot \frac{1 \text{ átomo de Li}}{1 \text{ electrón}} \cdot \frac{5,39 \text{ eV}}{1 \text{ átomo de Li}} \cdot \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1 \text{ eV}} = \boxed{2,6 \cdot 10^6 \text{ J}}$$

- 6.22. La frecuencia de las rayas de las diferentes series espectrales del hidrógeno viene dada por la fórmula:

$$\nu = 3,29 \cdot 10^{15} \cdot \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Calcular, en ergios y en electronvoltios, la energía de ionización del átomo de hidrógeno.

**Solución:** El valor de la energía correspondiente a una determinada transición electrónica es:

$$E = h \cdot \nu = 3,29 \cdot 10^{15} \cdot h \cdot \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Si se trata del proceso de ionización, el electrón pasará desde el nivel  $n_1 = 1$  al  $n_2 = \infty$ . Por tanto:

$$\begin{aligned} E_i &= 3,29 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \cdot 6,63 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s} = \boxed{2,18 \cdot 10^{-11} \text{ erg/át}} = \\ &= 2,18 \cdot 10^{-11} \text{ erg/át} \cdot \frac{1 \text{ eV}}{1,6 \cdot 10^{-12} \text{ erg}} = \boxed{13,6 \text{ eV/át}} \end{aligned}$$

- 6.23. La primera energía de ionización del sodio es 119 kcal/mol. Calcular la frecuencia más baja del haz luminoso capaz de efectuar dicha ionización. Sabiendo que la longitud de onda de la luz visible en el vacío está comprendida entre 3 900 y 7 800 Å, determinar si la anterior radiación pertenece al espectro visible, al infrarrojo o al ultravioleta.

**Solución:** La frecuencia del haz luminoso será:

$$\begin{aligned} \nu = \frac{E}{h} &= \frac{119 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \cdot \frac{4,1855 \cdot 10^3 \text{ J}}{1 \text{ kcal}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ át}}}{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} = \\ &= \boxed{1,25 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}} \end{aligned}$$

La longitud de onda correspondiente a esta radiación es:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{1,25 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}} = 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 2 400 \text{ Å},$$

que pertenece a la región del ultravioleta.

- 6.24. (\*) Una de las propiedades periódicas más interesantes de los átomos, de gran importancia en la interpretación del enlace iónico, es su energía (o potencial) de ionización. En relación con la misma, responder razonadamente a los siguientes puntos:

- a) Las primeras energías de ionización (en kJ/mol) de una serie de átomos consecutivos en el Sistema Periódico son: A, 1 090; B, 1 400; C, 1 310; D, 1 660; E, 2 084; F, 494. ¿Cuál de todos ellos es el más probable que sea un metal alcalino y cuál un halógeno?
- b) Las energías de ionización sucesivas (en eV/átomo) del berilio ( $Z = 4$ ) son 9,3; 18,2; 154; 218. ¿Cuál es la razón de la brusca variación al pasar de la segunda a la tercera energía de ionización?

**Solución:**

- a) Como el valor de la primera energía de ionización es mínimo para los metales alcalinos y máximo para los gases nobles, los cuales aparecen situados en el Sistema Periódico inmediatamente detrás de los halógenos, se deduce que

**F es un metal alcalino, y D un halógeno.**

- b) Al perder el átomo de berilio su segundo electrón, adquiere la configuración electrónica de gas noble, sumamente estable. Alterar esta configuración, sustrayéndole un electrón, requiere un alto consumo de energía; de ahí que la tercera energía de ionización del berilio sea muy elevada.

6.25. Dado un elemento cualquiera del Sistema Periódico, comparar su radio atómico y su energía de ionización:

- a) con el elemento de la casilla de la derecha;
- b) con el elemento de la casilla de abajo.

**Solución:** En los períodos cortos el radio atómico disminuye al aumentar  $Z$ , desde el elemento alcalino hasta el halógeno, aumentando al pasar al gas noble inmediato y al período siguiente. Esto se debe al aumento progresivo de la carga nuclear, que atrae cada vez con mayor fuerza a los electrones periféricos, provocando la correspondiente contracción a lo largo del período. En los períodos largos la variación es mucho más irregular, existiendo dos mínimos: uno hacia el centro del período y otro en el halógeno correspondiente.

Dentro de cada grupo del Sistema Periódico el radio atómico aumenta con el valor de  $Z$ , es decir, hacia abajo, ya que el número de niveles electrónicos crece en ese mismo sentido.

La energía de ionización es mínima para los metales alcalinos y máxima para los gases nobles, por lo que en cada período la energía de ionización aumenta de izquierda a derecha.

Al avanzar de arriba abajo en cada grupo aumentan la carga nuclear y el volumen del átomo. La influencia del segundo factor es mayor que la del primero, de manera que en casi todos los grupos del Sistema Periódico la energía de ionización disminuye conforme aumenta el número atómico del elemento.

Por consiguiente, y hablando siempre en términos generales:

- a) El radio atómico de un elemento es mayor y su energía de ionización menor que el elemento de la casilla de la derecha.
- b) El radio atómico de un elemento es menor y su energía de ionización mayor que el elemento de la casilla de abajo.

- 6.26. Las cuatro energías sucesivas de ionización del boro son 191; 578; 872 y 5 962 kcal/mol. Representar dichos valores gráficamente y explicar las anomalías observadas.

**Solución:** Se observa (fig. 6.1) un salto brusco al pasar de la tercera energía de ionización a la cuarta. Sin embargo, esta anomalía es tan sólo aparente, pues el átomo de boro cuando pierde el tercer electrón adquiere la configuración electrónica de gas noble, sumamente estable. Por lo tanto, la pérdida de un cuarto electrón requerirá un consumo de energía muy elevado.

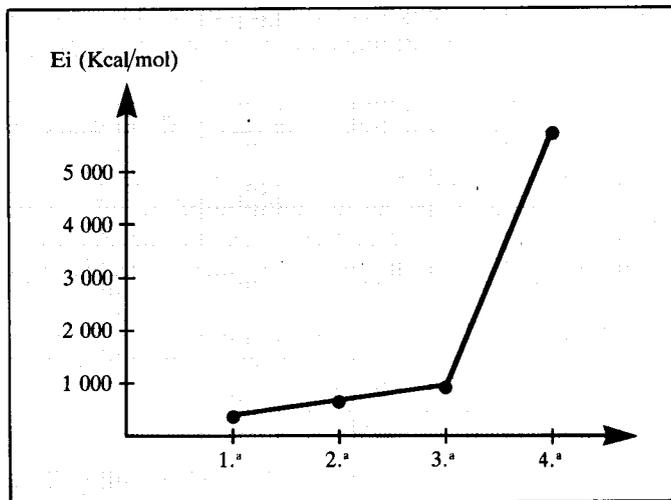


Fig. 6.1

- 6.27. Explicar razonadamente cada una de las siguientes observaciones experimentales:

- Para el aluminio, la diferencia entre la tercera y cuarta energías de ionización es mucho mayor que la existente entre la segunda y la tercera.
- El valor de la primera energía de ionización es mayor para el magnesio que para el sodio; sin embargo, para la segunda energía de ionización sucede lo contrario.

**Solución:**

- Al perder el tercer electrón, el aluminio adquiere la configuración electrónica del gas noble neón; por ello, el valor de la cuarta energía de ionización será muy elevado, y la diferencia entre las energías de ionización tercera y cuarta será mucho mayor que la existente entre la segunda y la tercera.
- La primera energía de ionización del magnesio es mayor que la del sodio, como corresponde a la mayor carga nuclear. En cambio, para la segunda energía de ionización sucede lo contrario, pues arrancar un segundo electrón al átomo de sodio equivale a destruir la configuración electrónica estable del neón, mientras que, en el caso del magnesio, al perder dos electrones, se logra precisamente esta configuración.

- 6.28. Ordenar los elementos Kr, Sc, Ca, Br y Cu de acuerdo con el valor de su segunda energía de ionización.

**Solución:** Tras un análisis detallado de la situación de estos elementos en la Tabla Periódica y, en consecuencia, de su configuración electrónica, se deduce que:



- 6.29. Los átomos A, B, C y D corresponden a elementos del mismo período y tienen 1, 3, 5 y 7 electrones de valencia, respectivamente.

- ¿Qué fórmula tendrán los compuestos de A y D, y de B y D?
- El compuesto formado por C y D, ¿será iónico o covalente?
- ¿Qué elemento tiene la energía de ionización más alta y cuál la más baja?

**Solución:**

- Los átomos del elemento A tienen tendencia a perder el electrón de valencia, y los de D a ganar uno. Por tanto, la fórmula del compuesto que originan A y D al combinarse es: **AD**.

Análogamente, como un átomo de B pierde 3 electrones, que serán captados por tres átomos de D, al combinarse B y D formarán el compuesto **BD<sub>3</sub>**.

- Tanto C como D son no metales. Por eso, **el compuesto formado por C y D será típicamente covalente.**
- La energía de ionización más alta corresponde al elemento D, que es un halógeno ( $ns^2 np^5$ ), y la más baja al A, que es un metal alcalino ( $ns^1$ ).**

- 6.30. En cada una de las siguientes parejas: Li y B; Na y Cs; Si y Cl; C y O; Sr y Se, indicar cuáles de los dos elementos tendrá:

- mayor volumen atómico;
- mayor energía de ionización;
- mayor afinidad electrónica;
- mayor carácter metálico;
- mayor electronegatividad.

**Solución:** El elemento de cada pareja que posea mayor valor en cada una de dichas propiedades se señala con un X en la tabla siguiente:

Propiedades	Li	B	Na	Cs	Si	Cl	C	O	Sr	Se
<b>Volumen atómico</b>	X			X		X		X	X	
<b>Energía de ionización</b>		X	X			X		X		X
<b>Afinidad electrónica</b>		X	X			X		X		X
<b>Carácter metálico</b>	X			X	X		X		X	
<b>Electronegatividad</b>		X	X			X		X		X

- 6.31. Ordenar los siguientes elementos según su electronegatividad decreciente: Mg, C, B, F, I, O, N.

Solución:



- 6.32. Disponemos de cuatro elementos: A, B, C y D, de números atómicos 3, 9, 10 y 40, de los que:

- A es un metal de transición de número de oxidación + 4;
- B es un elemento muy inerte;
- DC es un compuesto iónico;
- C<sub>2</sub> es un compuesto covalente.

¿Qué número atómico corresponde a cada elemento?

Solución:



- 6.33. Con respecto a los elementos de números atómicos 11, 14, 35, 38 y 42, se pide:

- ¿A qué grupo del Sistema Periódico pertenece cada uno?
- ¿Cuáles son metales y cuáles no metales?
- Ordenarlos con respecto a su electronegatividad creciente.
- Ordenarlos según el tamaño creciente de sus átomos.

Solución:

Las características pedidas de cada elemento se resumen en la tabla siguiente:

	Z	11	14	35	38	42
a)	Grupo	Alcalinos	Carbonoi- deos	Halógenos	Alcalino- térreos	Vib transición
b)	Metal No metal	Sí No	No Sí	No Sí	Sí No	Sí No
c)	Orden de electrone- gatividad	1.º	3.º ó 4.º	5.º	2.º	3.º ó 4.º
d)	Orden de tamaño	4.º	2.º	3.º	5.º	1.º

- 6.34. ¿Qué podrías deducir de un átomo que ocupa el décimo lugar en el Sistema de Períodos?

¿Es metal o no metal? ¿Por qué?

¿Formará compuestos iónicos? ¿Por qué?

¿Se encontrará libre en la naturaleza? ¿Por qué?

**Solución:** La estructura electrónica del elemento  $Z = 10$  es la siguiente:  $1s^2 2s^2 2p^6$ .

Como vemos, tiene el último nivel electrónico completo; lo que quiere decir que no ofrecerá tendencia ni a ceder ni a captar electrones. Es un elemento estable; es decir: se trata de un **gas noble** (concretamente, es el Ne). Debido a su pequeñísima reactividad química, se encontrará libre en la naturaleza.

- 6.35. *El número atómico de un elemento es  $Z = 17$ . Escribe su estructura electrónica. ¿Es metal o no metal? ¿Por qué? ¿Tiene muy acentuado su carácter metálico o no metálico? ¿Por qué? ¿Formará compuestos iónicos?*

**Solución:** Véase la respuesta a la cuestión 6.8.

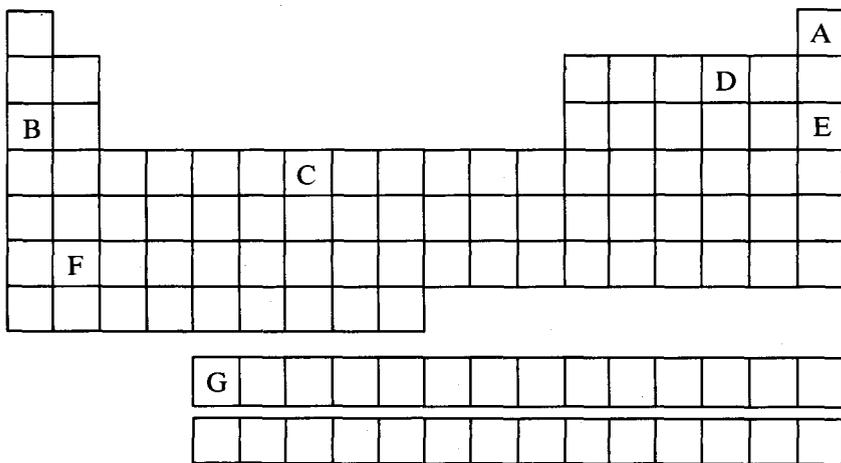
- 6.36. *Con la sola utilización del Sistema Periódico, se pide señalar, entre los dos elementos que se mencionan en cada apartado, el que tenga:*

- mayor radio atómico, Na o Mg;*
- mayor energía de ionización, Mg o Al;*
- electronegatividad más alta, Si o S;*
- mayor carácter metálico, Na o Al;*
- mayor radio atómico, Cl o Br;*
- mayor energía de ionización, K o Rb;*
- electronegatividad más alta, C o Si;*
- mayor carácter metálico, Be o Ba.*

**Solución:**

- El **Na**, porque en los períodos cortos el radio atómico disminuye hacia la derecha.
  - El **Al**, porque en cada período la energía de ionización aumenta de izquierda a derecha.
  - El **S**. En cada período la electronegatividad aumenta de izquierda a derecha.
  - El **Na**. El carácter metálico aumenta en cada período de derecha a izquierda.
  - El **Br**, porque en cada grupo el radio atómico aumenta de arriba a abajo.
  - El **K**. La energía de ionización en cada grupo aumenta de abajo a arriba.
  - El **C**. En cada grupo la electronegatividad aumenta de abajo a arriba.
  - El **Ba**, porque el carácter metálico en cada grupo aumenta de arriba a abajo.
- 6.37. (\*) *A continuación se representa un esquema del Sistema Periódico largo, en el que se han situado algunos elementos, a los que designamos con las letras A, B, C, D, E, F y G.*
- Clasificar dichos elementos como elementos representativos del bloque s, del bloque p, de transición, de transición interna y gases nobles.*
  - Indicar en qué grupo y en qué período se empiezan a ocupar los orbitales 3d.*
  - Explicar el motivo de que el período que se inicia con el elemento G tenga 14 casillas.*

- d) De los elementos señalados, ¿cuáles son metales y cuáles no?  
 e) De todos los elementos señalados, indicar cuál será el de mayor electronegatividad y el de electronegatividad más baja.



**Solución:**

- a) Los elementos B y F son representativos del bloque s, el D es representativo del bloque p, el C es de transición, el G de transición interna, y A y E son gases nobles.
- b) Los orbitales 3d se empiezan a ocupar en el grupo IIIa y en el período cuarto.
- c) En el elemento G y en los 13 siguientes los electrones diferenciadores se alojan en los orbitales 4f. Como existen 7 orbitales de este tipo, cada uno de los cuales puede acomodar un máximo de 2 electrones, es lógico que la primera serie de transición interna tenga un total de  $7 \cdot 2 = 14$  elementos.
- d) Son metales B, C, F y G; y no metales A, D y E.
- e) El elemento más electronegativo será el D, y el menos electronegativo el B.
- 6.38. De las gráficas a) y b) de la figura 6.2, señalar la que represente mejor cada una de las variaciones de propiedades periódicas que a continuación se mencionan:
- radio atómico en un determinado período;
  - radio atómico en un determinado grupo;
  - energía de ionización en un período;
  - energía de ionización en un grupo;
  - electronegatividad en un período;
  - electronegatividad en un grupo;
  - carácter metálico en un período;
  - carácter metálico en un grupo.

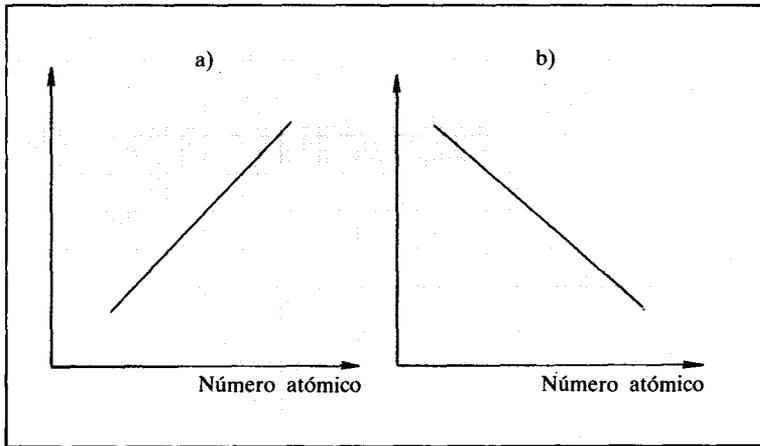


Fig. 6.2

**Solución:** La gráfica a) representa adecuadamente la variación de las propiedades periódicas b), c), e) y h), mientras que la b) se corresponde con las propiedades a), d), f) y g).

# 7. ENLACE QUÍMICO

## FORMULARIO-RESUMEN

### ENLACE IÓNICO

Energía de red:

$$E_r = - \frac{N_o A z_1 z_2 e^2}{r_o} \cdot \left( 1 - \frac{1}{n} \right)$$

(sistema u.e.e.)

- $N_o$  = número de Avogadro
- $A$  = constante de Madelung
- $z_1$  y  $z_2$  = electrovalencias de los dos iones
- $e$  = carga del electrón
- $r_o$  = distancia de equilibrio entre los iones
- $n$  = exponente de Born (5-11)

Ciclo de Born-Haber:

$$Q = S + \frac{1}{2} D + E_i + A_e + E_r$$

- $Q$  = calor de formación del compuesto
- $S$  = calor de sublimación del metal
- $D$  = calor de disociación del no-metal
- $E_i$  = energía de ionización del metal
- $A_e$  = electroafinidad del no-metal
- $E_r$  = energía de red del cristal

### ENLACE COVALENTE

#### Tipos principales de hibridación

Orbitales híbridos	Número de enlaces	Disposición espacial	Fuerza de cada enlace
sp	2	Digonal	1,93
sp <sup>2</sup>	3	Trigonal plana	1,99
sp <sup>3</sup>	4	Tetraédrica	2,00

### % de carácter iónico de un enlace

Según Pauling:

$$\% = 100 \cdot \left[ 1 - e^{-\frac{1}{4} (X_A - X_B)^2} \right]$$

Según Hannay y Smyth:

$$\% = 16 \cdot (X_A - X_B) + 3,5 \cdot (X_A - X_B)^2$$

( $X_A$  y  $X_B$  = electronegatividad de los dos átomos).

Experimentalmente:

$$\% = \frac{\mu_{\text{obs.}}}{\mu_{\text{iónico}}} \cdot 100$$

( $\mu$  = momento dipolar del enlace).

Potencial iónico:

$$\varphi = \frac{\text{Carga del catión}}{\text{Radio del catión}}$$

## 7. ENLACE QUÍMICO

- 7.1. *¿Qué condiciones energéticas han de cumplirse para que se pueda afirmar que se ha originado un enlace?*

**Solución:** Se puede afirmar que se ha originado un enlace siempre que, al aproximarse dos o más átomos, se produzca una influencia mutua entre sus capas electrónicas que conduzca a una **disminución de energía** del sistema; es decir, que el sistema compuesto por los átomos unidos sea menos energético —y, por consiguiente, más estable— que el sistema formado por los átomos sin unir.

- 7.2. *¿Existen propiamente moléculas de compuestos iónicos? Razonar la respuesta.*

**Solución:** En el enlace iónico cada ion crea un campo eléctrico positivo o negativo; por eso, cada uno de los iones **tiende a rodearse** de iones de signo contrario, formando una **red cristalina**, pero no moléculas individuales.

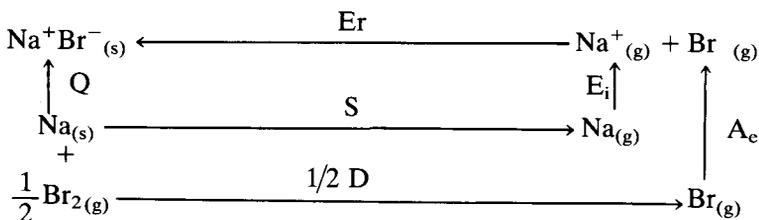
La distinción entre molécula y red cristalina es la siguiente: una molécula está formada por un número limitado de átomos; en cambio, en la red cristalina el número de iones es indefinido.

- 7.3. *¿Por qué los compuestos iónicos son conductores de la corriente eléctrica?*

**Solución:** Si un compuesto iónico se encuentra disuelto o fundido, los iones que lo constituyen poseen la suficiente movilidad como para poder desplazarse dentro de un campo eléctrico. De ahí que, en general, los compuestos iónicos fundidos o disueltos (**electrólitos**) sean conductores de la corriente eléctrica, recibiendo el nombre de **conductores de segunda clase**, y se puedan electrolizar, para obtener, a partir de ellos, el metal correspondiente: sodio, magnesio, calcio, aluminio, etc.

- 7.4. *Sabiendo que la energía de ionización y el calor de sublimación del sodio son +496,0 kJ/mol y +108,8 kJ/mol, respectivamente, que la energía de disociación y la afinidad electrónica del bromo valen +193,0 kJ/mol y -345,3 kJ/mol y que la energía reticular del bromuro de sodio es -718,7 kJ/mol, hallar el calor de formación de dicha sal.*

**Solución:** Tracemos el ciclo de Born-Haber correspondiente a la formación del bromuro de sodio:



Como desde los productos iniciales  $\left( \text{Na}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{Br}_{(g)} \right)$  se puede llegar al final  $(\text{Na}^+\text{Br}^-_{(s)})$  a través de dos caminos distintos, a lo largo de los cuales la variación total de energía ha de ser la misma, se puede escribir:

$$Q = S + \frac{1}{2} D + E_i + A_e + E_r$$

En este caso:

$$Q = 108,8 \text{ kJ/mol} + \frac{1}{2} \cdot 193,0 \text{ kJ/mol} + 496,0 \text{ kJ/mol} + (-345,3 \text{ kJ/mol}) + (-718,7 \text{ kJ/mol}) = -362,7 \text{ kJ/mol}$$

**En la formación del bromuro de sodio se desprende una energía de 362,7 kJ/mol.**

7.5. *Calcular la afinidad electrónica del cloro con los siguientes datos:*

<i>Energía reticular del cloruro de sodio</i> .....	-769,0 kJ/mol;
<i>Energía de ionización del sodio</i> .....	493,7 kJ/mol;
<i>Energía de formación del cloruro de sodio</i> .....	-411,0 kJ/mol;
<i>Energía de disociación del cloro</i> .....	242,6 kJ/mol;
<i>Energía de sublimación del sodio</i> .....	107,5 kJ/mol.

**Solución:** Como  $Q = S + \frac{1}{2} D + E_i + A_e + E_r$ , resulta:

$$A_e = Q - S - \frac{1}{2} D - E_i - E_r = -411 \text{ kJ/mol} - 107,5 \text{ kJ/mol} - \frac{1}{2} \cdot 242,6 \text{ kJ/mol} - 493,7 \text{ kJ/mol} - (-769,0 \text{ kJ/mol}) = \boxed{-364,5 \text{ kJ/mol}}$$

7.6. *Calcular la energía reticular del fluoruro de sodio, a partir de los siguientes datos:*

<i>Energía de ionización del sodio</i> .....	118,7 kcal/mol;
<i>Calor de sublimación del sodio</i> .....	23,5 kcal/mol;
<i>Energía de disociación del flúor</i> .....	47,4 kcal/mol;
<i>Afinidad electrónica del flúor</i> .....	-90,0 kcal/mol;
<i>Calor de formación del fluoruro de sodio</i> .....	-136,6 kcal/mol.

*Todos los datos están expresados de acuerdo con el convenio termodinámico de signos.*

**Solución:** Como  $Q = S + \frac{1}{2} D + E_i + A_e + E_r$ , se deduce:

$$E_r = Q - S - \frac{1}{2} D - E_i - A_e = -136,6 \text{ kJ/mol} - 23,5 \text{ kJ/mol} -$$

$$-\frac{1}{2} \cdot 47,4 \text{ kcal/mol} - 118,7 \text{ kcal/mol} - (-90,0 \text{ kcal/mol}) =$$

$$= \boxed{-212,5 \text{ kcal/mol}}$$

7.7. Teniendo en cuenta los siguientes datos experimentales:

Primera energía de ionización del sodio .....	494 kJ/mol;
Segunda energía de ionización del sodio .....	4 561 kJ/mol;
Primera electroafinidad del oxígeno .....	-142 kJ/mol;
Segunda electroafinidad del oxígeno .....	879 kJ/mol;
Energía de sublimación del sodio .....	107,5 kJ/mol;
Energía de disociación del oxígeno .....	498 kJ/mol,

justificar, mediante el ciclo de Born-Haber, la no existencia del compuesto NaO ( $\text{Na}^{2+}$  y  $\text{O}^{2-}$ ), suponiendo que su energía reticular fuese del orden de la del CaO (3 525 kJ/mol).

**Solución:** En este caso, hay que tener en cuenta la segunda energía de ionización del sodio y la segunda electroafinidad del oxígeno.

En consecuencia:

$$Q = S + \frac{1}{2} D + E_{i_1} + E_{i_2} + A_{e_1} + A_{e_2} + E_r = 107,5 \text{ kJ/mol} + \frac{1}{2} 498 \text{ kJ/mol} +$$

$$+ 494 \text{ kJ/mol} + 4 561 \text{ kJ/mol} + (-142 \text{ kJ/mol}) + 879 \text{ kJ/mol} +$$

$$+ (-3 525 \text{ kJ/mol}) = \boxed{+ 2 623,5 \text{ kJ/mol}}$$

Como el calor de formación calculado para el NaO es positivo, dicho compuesto no podrá existir.

7.8. Conociendo los radios de los siguientes iones:  $r_{\text{Cs}^+} = 1,69 \text{ \AA}$ ;  $r_{\text{K}^+} = 1,33 \text{ \AA}$ ;  $r_{\text{Cl}^-} = 1,81 \text{ \AA}$ ;  $r_{\text{Br}^-} = 1,95 \text{ \AA}$ , y  $r_{\text{I}^-} = 2,16 \text{ \AA}$ , determinar el tipo de red en que cristalizarán el bromuro y el yoduro de cesio y el cloruro, bromuro y yoduro de potasio.

**Solución:** Aquellos compuestos iónicos de estequiometría AB, cuya relación de radios sea mayor que 0,732, cristalizan en la estructura del cloruro de cesio, mientras que si dicha relación está comprendida entre 0,732 y 0,414, lo hacen en la del cloruro de sodio.

La relación  $r_c/r_a$  para cada uno de los compuestos citados es:

Compuesto	Relación $r_c/r_a$
CsBr	0,87
CsI	0,78
KCl	0,73
KBr	0,68
KI	0,62

Por tanto, el CsBr y el CsI cristalizan en la red del cloruro de cesio, mientras que el cloruro, bromuro y yoduro de potasio lo hacen en la del cloruro de sodio.

- 7.9. El cloruro de sodio cristaliza según un empaquetamiento cúbico centrado en las caras. Sabiendo que su densidad es  $2,165 \text{ g/cm}^3$ , calcular la arista de su unidad cristalina.

**Solución:** El volumen de un mol de NaCl es:

$$V_m = 58,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3}{2,165 \text{ g}} = 27 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

El cloruro de sodio, como compuesto iónico que es, no está formado por moléculas, sino por unidades formulares, cuatro de las cuales integran una unidad cristalina. El volumen de una unidad cristalina será, por consiguiente:

$$V_{uc} = 27 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ unidades formulares}}$$

$$\cdot \frac{4 \text{ unidades formulares}}{1 \text{ unidad cristalina}} = 1,794 \cdot 10^{-22} \frac{\text{cm}^3}{\text{unidad cristalina}}$$

Por último, la arista de la unidad cristalina valdrá:

$$a = \sqrt[3]{V_{uc}} = \sqrt[3]{1,794 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3} = 5,64 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = \boxed{5,64 \text{ \AA}}$$

- 7.10. Ordenar de mayor a menor energía reticular, sin tener en cuenta la constante de Madelung, los siguientes compuestos: CaO, KF, CaS y KI.

**Solución:** Como la energía reticular aumenta al disminuir el radio de los iones y al aumentar su carga, la ordenación pedida será:



- 7.11. El cloruro de hierro (III) funde a  $282 \text{ }^\circ\text{C}$  y el cloruro de potasio a  $776 \text{ }^\circ\text{C}$ . ¿Cuál de estos compuestos tendrá mayor carácter iónico? ¿Por qué?

**Solución:** Será más iónico aquel compuesto que tenga punto de fusión más elevado. En este caso, el KCl.

- 7.12. Ordenar de menor a mayor dureza las siguientes sustancias:  $\text{MgCl}_2$ , NaBr, NaCl, LiBr y  $\text{CCl}_4$ , considerando exclusivamente su mayor o menor carácter iónico.

**Solución:** La dureza de una sustancia será tanto mayor cuanto mayor sea su carácter iónico, y como éste depende de la diferencia de electronegatividades entre los átomos que la constituyen, **en teoría** el orden de dureza será el siguiente:



- 7.13. Las energías potenciales de dos átomos de hidrógeno y dos de flúor, en función de la distancia, vienen dadas por la gráfica de la figura 7.1. De las moléculas  $\text{H}_2$  y  $\text{F}_2$ , ¿cuál será la más estable?

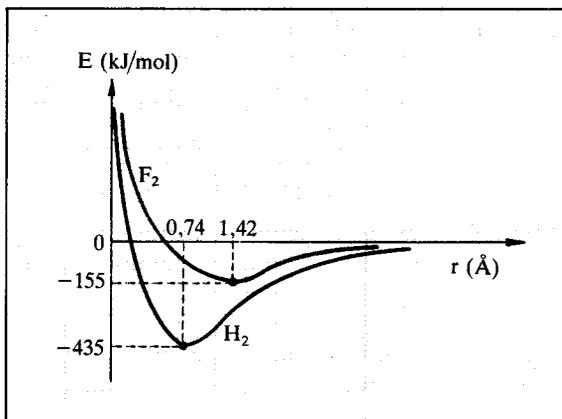


Fig. 7.1

**Solución:** Será más estable aquella molécula formada por una agrupación de átomos que posea mínima energía potencial. Este es el caso de **la molécula de  $\text{H}_2$** .

- 7.14. La molécula de hidrógeno, ¿es iónica o covalente? ¿Por qué es más estable que el hidrógeno atómico?

**Solución:** La molécula de hidrógeno es un ejemplo típico de enlace covalente. En ella, los dos átomos de hidrógeno comparten su electrón individual con objeto de adquirir una configuración electrónica estable.

Si dos o más átomos se unen espontáneamente para formar una molécula, esto indica que el estado final es menos energético —y, por tanto, más estable— que el estado inicial.

En el caso del hidrógeno, al formarse la molécula, los dos electrones, uno de cada átomo, se sitúan en el orbital molecular enlazante  $\sigma_s$ , de menos energía que los orbitales atómicos de procedencia. De ahí que la molécula de hidrógeno sea más estable que el hidrógeno atómico.

7.15. Dibuja la estructura de Lewis para los siguientes iones y moléculas:  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SeF}_4$ ,  $\text{KrF}_4$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

**Solución:**

$\text{ClO}^-$ $[\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}]^-$	$\text{C}_2\text{H}_6$ $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \text{H}:\text{C}:\text{C}:\text{H} \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\text{HCN}$ $\text{H}:\text{C}::\text{N}:$
$\text{CO}_3^{2-}$ $\left[ \begin{array}{c} \ddot{\text{O}}:\ddot{\text{O}} \\ \vdots \\ \text{C} \\ \vdots \\ \ddot{\text{O}} \end{array} \right]^{2-} \longleftrightarrow \left[ \begin{array}{c} \ddot{\text{O}}:\ddot{\text{O}} \\ \vdots \\ \text{C} \\ \vdots \\ \ddot{\text{O}} \end{array} \right]^{2-} \longleftrightarrow \left[ \begin{array}{c} \ddot{\text{O}}:\ddot{\text{O}} \\ \vdots \\ \text{C} \\ \vdots \\ \ddot{\text{O}} \end{array} \right]^{2-}$		
$\text{CO}_2$ $\ddot{\text{O}}::\text{C}::\ddot{\text{O}} \longleftrightarrow \ddot{\text{O}}^-\text{C}::\text{O}^+ \longleftrightarrow \text{O}^+::\text{C}::\ddot{\text{O}}^-$	$\text{N}_2$ $:\text{N}::\text{N}:$	
$\text{NO}$ $:\text{N}::\ddot{\text{O}}: \longleftrightarrow :\ddot{\text{N}}::\text{O}^+$		
$\text{PO}_4^{3-}$ $\left[ \begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\ \vdots \\ \text{O}:\text{P}:\text{O} \\ \vdots \\ \ddot{\text{O}} \end{array} \right]^{3-}$	$\text{SeF}_4$ $\begin{array}{c} \text{F} \\ \vdots \\ \text{F}:\text{Se}:\text{F} \\ \vdots \\ \text{F} \end{array}$	$\text{KrF}_4$ $\begin{array}{c} \text{F} \\ \vdots \\ \text{F}:\text{Kr}:\text{F} \\ \vdots \\ \text{F} \end{array}$
$\text{CS}_2$ $:\ddot{\text{S}}::\text{C}::\ddot{\text{S}}: \longleftrightarrow :\ddot{\text{S}}^-\text{C}::\text{S}^+ \longleftrightarrow :\text{S}^+::\text{C}::\ddot{\text{S}}^-$		
$\text{BF}_4^-$ $\left[ \begin{array}{c} \text{F} \\ \vdots \\ \text{F}:\text{B}:\text{F} \\ \vdots \\ \text{F} \end{array} \right]^-$	$\text{CCl}_4$ $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \vdots \\ \text{Cl}:\text{C}:\text{Cl} \\ \vdots \\ \text{Cl} \end{array}$	$\text{SO}_4^{2-}$ $\left[ \begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\ \vdots \\ \text{O}:\text{S}:\text{O} \\ \vdots \\ \ddot{\text{O}} \end{array} \right]^{2-}$

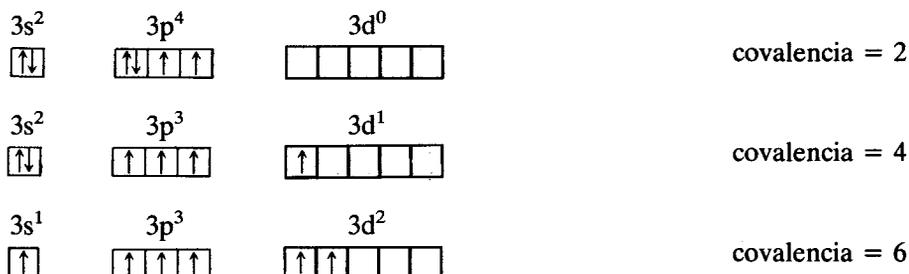
7.16. ¿Por qué los gases nobles son monoatómicos y muy estables? ¿No sería de esperar que, al igual que en el berilio, fuese posible promocionar electrones a orbitales más externos, y así los gases nobles mostrasen una covalencia distinta de cero?

**Solución:** Mientras que para conseguir que el berilio pase de su estado fundamental  $1s^2 2s^2$  al excitado  $1s^2 2s^1 2p^1$  se requiere una energía de tan sólo 260 kJ/mol, que se recupera con creces al formarse dos enlaces covalentes, en el caso de los gases nobles esta energía es mucho mayor, pues, por ejemplo, para convertir el helio normal ( $1s^2$ ) en helio excitado ( $1s^1 2s^1$ ) se necesita un aporte de unos 1 295 kJ/mol, muy superior a la que se desprendería al

formarse dos enlaces covalentes. Por eso, el helio —y el resto de los gases nobles— no forman nunca compuestos covalentes y se presenta en forma monoatómica.

- 7.17. ¿Por qué el azufre puede presentar las valencias 2, 4 y 6, mientras que el oxígeno, que pertenece a su mismo grupo y tiene la misma configuración electrónica externa, sólo tiene valencia 2?

**Solución:** Esto se debe a que la energía de los orbitales 3d vacíos del azufre no es muy diferente de la de los orbitales 3s y 3p, pudiendo, con un mínimo aporte energético, promocionarse electrones a dichos orbitales vacíos, con lo que, al aumentar el número de electrones desemparejados, aumenta también el número de enlaces que puede formar:



- 7.18. Hallar el orden de enlace de los siguientes iones y moléculas:  $H_2$ ,  $H_2^+$ ,  $He_2$ ,  $HeH$ ,  $He_2^+$ ,  $N_2^+$ ,  $O_2^+$ ,  $O_2^-$ ,  $Cl_2^+$ ,  $Cl_2^-$ ,  $K_2$ ,  $BrF$ ,  $SO$ . ¿Cuáles son posibles?

**Solución:** Según la teoría del enlace de valencia, el orden de enlace es el número de pares de electrones compartidos por los dos átomos enlazados, mientras que en la teoría de orbitales moleculares se define como la mitad de la diferencia entre el número de electrones que ocupan orbitales enlazantes y el de electrones en orbitales antienlazantes.

Tanto según una teoría como la otra, el orden de enlace en cada uno de los iones y moléculas citados es:

Molécula o ion	$H_2$	$H_2^+$	$He_2$	$HeH$	$He_2^+$	$N_2^+$	$O_2^+$	$O_2^-$	$Cl_2^+$	$Cl_2^-$	$K_2$	$BrF$	$SO$
O.E.	1	0,5	0	0,5	0,5	2,5	2,5	1,5	1,5	0,5	1	1	2

No será posible la molécula  $He_2$ , ya que, de existir, su orden de enlace sería nulo. Las demás moléculas e iones son todos posibles.

- 7.19. ¿Cuál será el ion más estable en cada una de las siguientes parejas?

a)  $NO^+$  y  $NO^-$ ; b)  $CO^+$  y  $CO^-$ .

**Solución:**

- a) Prescindiendo de posibles variaciones de energía que puedan experimentar los orbitales moleculares, las configuraciones electrónicas del  $NO^+$  y del  $NO^-$  son (fig. 7.2):

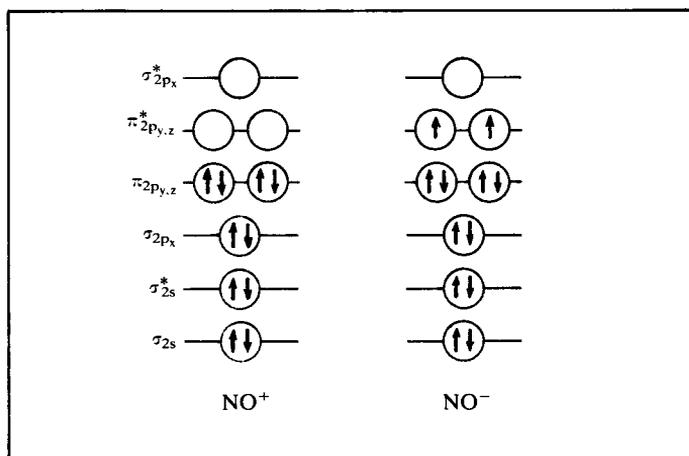
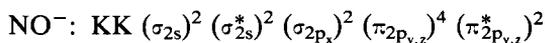
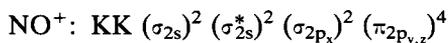


Fig. 7.2



Como el  $\text{NO}^-$  tiene dos electrones más que el  $\text{NO}^+$ , situados en los orbitales antienlazantes  $\pi_{2p_{y,z}}^*$ , **el ion  $\text{NO}^+$  será más estable que el  $\text{NO}^-$ .**

b) Análogamente, las configuraciones electrónicas del  $\text{CO}^+$  y  $\text{CO}^-$  son (fig. 7.3):

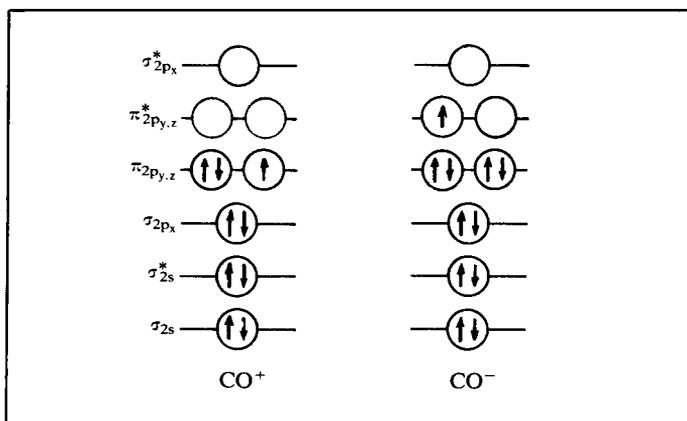
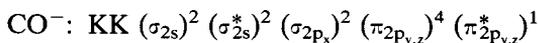
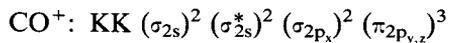


Fig. 7.3



Del análisis de ambas configuraciones cabe esperar que, al menos en teoría, **ambos iones (el  $\text{CO}^+$  y el  $\text{CO}^-$ ) serán igualmente estables.**

- 7.20. ¿Qué formas geométricas tienen los cationes amonio y oxonio? ¿Por qué no se forma el ion  $H_4O^{2+}$ , que sería de estructura similar al catión amonio?

**Solución:** El catión amonio tiene una estructura tetraédrica, y el oxonio, de pirámide triangular.

La repulsión entre los pares de electrones solitarios del átomo de oxígeno hace imposible (impedimento estérico) la formación del ion  $H_4O^{2+}$ .

- 7.21. ¿Cuál será la geometría de los siguientes iones y moléculas:  $SiBr_4$ ,  $SF_6$ ,  $BF_4^-$ ,  $PCl_5$ ,  $SbCl_6^-$ ,  $SiF_6^{2-}$ ,  $PCl_3$  y  $PCl_6^-$ ?

**Solución:**

Ion o molécula	Geometría
$SiBr_4$	Tetraédrica
$SF_6$	Octaédrica
$BF_4^-$	Tetraédrica
$PCl_5$	Bipirámide trigonal
$SbCl_6^-$	Octaédrica
$SiF_6^{2-}$	Octaédrica
$PCl_3$	Pirámide trigonal
$PCl_6^-$	Octaédrica

- 7.22. Busca algún ejemplo de moléculas en las que se cumpla que:

- el nitrógeno forme tres enlaces  $\sigma$ ;
- el carbono forme cuatro híbridos  $sp^3$ .

**Solución:**

- Un ejemplo podría ser, a nivel teórico, el amoníaco (fig. 7.4), en el que el nitrógeno forma tres enlaces covalentes con tres átomos de hidrógeno.
- El carbono en el metano forma cuatro orbitales híbridos  $sp^3$  (fig. 7.5), que se solapan frontalmente con cuatro orbitales s puros, procedentes de cuatro átomos de hidrógeno, formando la molécula de  $CH_4$ .

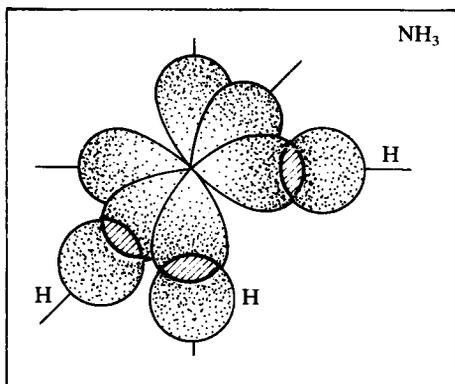


Fig. 7.4

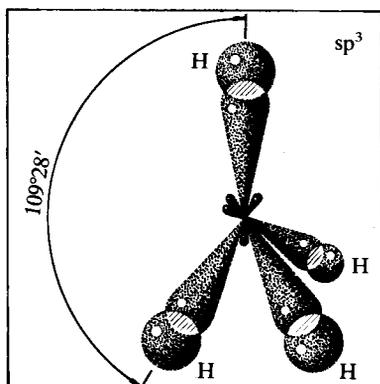


Fig. 7.5

7.23. *Emparejar cada expresión de la izquierda con su definición de la derecha.*

- |  |  |
|--|--|
| a) <i>Orbital <math>\sigma</math>.</i>   | A) <i>Orbital híbrido.</i>                 |
| b) <i>Par de electrones solitarios.</i>  | B) <i>Orbital molecular enlazante.</i>     |
| c) <i>Orbital <math>sp^2</math></i>      | C) <i>Orbital atómico.</i>                 |
| d) <i>Orbital <math>\sigma^*</math>.</i> | D) <i>Orbital molecular no enlazante.</i>  |
| e) <i>Orbital 2s.</i>                    | E) <i>Orbital molecular antienlazante.</i> |

**Solución:**

$a \longleftrightarrow B$ ; $b \longleftrightarrow D$ ; $c \longleftrightarrow A$ ; $d \longleftrightarrow E$ ; $e \longleftrightarrow C$
---

7.24. *De las moléculas  $BCl_3$ ,  $NH_3$  y  $BeH_2$ , solamente es polar el  $NH_3$ . Indicar:*

- el número de pares electrónicos sin compartir de cada átomo;*
- la hibridación (si la hay) del átomo central;*
- la forma geométrica de cada molécula.*

**Solución:**

Molécula	$BCl_3$	$NH_3$	$BeH_2$
Número de pares electrónicos sin compartir	0	1	0
Hibridación del átomo central	Trigonal	Tetraédrica	Digonal
Forma geométrica de la molécula	Plana triangular	Piramidal	Lineal

7.25. *¿Cuáles de las siguientes moléculas:  $BeI_2$ ,  $CO_2$ ,  $SCl_2$ ,  $HCN$ ,  $OF_2$ ,  $CS_2$  y  $HOCl$  son lineales y cuáles angulares?*

**Solución:**

<b>Son lineales: <math>BeI_2</math>, <math>CO_2</math>, <math>HCN</math> y <math>CS_2</math></b>
--

<b>Son angulares: <math>SCl_2</math>, <math>OF_2</math> y <math>HOCl</math></b>
---

7.26. *¿Cuál es la explicación del hecho de que mientras el cloruro de hidrógeno es soluble en agua, el cloro y el hidrógeno no lo son, o lo son muy poco? ¿Qué diferencias sustanciales existen entre el cloruro de hidrógeno y el ácido clorhídrico? Razonarlo convenientemente.*

**Solución:** El cloro y el hidrógeno son sustancias covalentes no polares y, por consiguiente, prácticamente insolubles en agua, mientras que el cloruro de hidrógeno se trata de una sustancia covalente polar, soluble. Además, el cloruro de hidrógeno al disolverse en agua reacciona con ella, formándose los iones  $H_3O^+$  y  $Cl^-$ , lo cual incrementa su solubilidad.

El **cloruro de hidrógeno** es gaseoso, mientras que su disolución acuosa, en la que el HCl se encuentra disociado en sus iones, recibe el nombre de **ácido clorhídrico**.

7.27. Dadas las especies químicas:  $H_2S$ ,  $PH_3$ ,  $SCl_4$ ,  $BrF_5$  y  $AlF_6^{3-}$ , se pide:

- Representar mediante diagramas de Lewis su estructura electrónica.
- ¿Qué clase de hibridación sufre el átomo central?
- Valor aproximado de los ángulos de enlace.
- ¿Cuántos pares de electrones sin compartir presenta el átomo central?
- ¿Qué forma geométrica tiene cada molécula o ion?

Solución:

Especie química	$H_2S$	$PH_3$	$SCl_4$	$BrF_5$	$AlF_6^{3-}$
Estructura electrónica	$H : \overset{\cdot\cdot}{S} : H$	$H : \overset{\cdot\cdot}{P} : H$ H	$\begin{array}{ccc} Cl & & Cl \\ & \cdot\cdot & \\ & S & \\ & \cdot\cdot & \\ Cl & & Cl \end{array}$	$\begin{array}{ccc} F & & F \\ & \cdot\cdot & \\ & Br & \\ & \cdot\cdot & \\ F & & F \end{array}$	$\left[ \begin{array}{ccc} F & & F \\ & \cdot\cdot & \\ & Al & \\ & \cdot\cdot & \\ F & & F \end{array} \right]^{-3}$
Tipo de hibridación	$sp^3$	$sp^3$	$sp^3d$	$sp^3d^2$	$sp^3d^2$
Ángulos de enlace	$109,5^\circ$	$109,5^\circ$	$90^\circ$ y $120^\circ$	$90^\circ$	$90^\circ$
Pares de electrones sin compartir	2	1	1	1	0
Forma geométrica	Angular	Pirámide trigonal	Tetraedro deformado	Pirámide cuadrangular	Octaédrica

7.28. Razonar si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones referentes a los orbitales híbridos:

- Los orbitales híbridos son moleculares.
- Todos los orbitales híbridos están situados en el mismo plano.
- En los compuestos orgánicos el carbono siempre utiliza orbitales híbridos  $sp^3$ .
- El número total de orbitales híbridos es siempre igual al número total de orbitales atómicos puros empleados en su formación.

Solución:

- Falsa.** Los orbitales híbridos son, en realidad, orbitales atómicos modificados.
- Falsa.** Solamente están situados en un mismo plano los orbitales híbridos  $sp$  y  $sp^2$ .
- Falsa.** El carbono, en los compuestos orgánicos, también puede utilizar orbitales híbridos  $sp^2$  (ej.: compuestos etilénicos) y  $sp$  (ej.: compuestos acetilénicos).
- Cierta.** Precisamente los orbitales híbridos se originan por modificación de orbitales atómicos, sin variar su número.

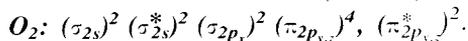
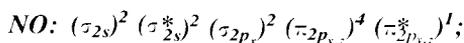
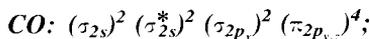
7.29. Razonar si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones referentes a los orbitales moleculares:

- Siempre que dos orbitales atómicos se combinan linealmente se forman dos orbitales moleculares.
- Cuando entre dos átomos se forman un enlace  $\sigma$  y otro  $\pi$ , se dice que los dos átomos están unidos por un doble enlace.
- La energía de un doble enlace es justamente el doble de la que corresponde a un enlace simple.
- Un enlace entre dos átomos recibe el nombre de triple cuando entre ellos se han formado dos enlaces  $\sigma$  y uno  $\pi$ .
- Un orbital  $\sigma$  sólo se puede formar cuando se combinan un orbital  $s$  de un átomo con un orbital  $p$  de otro átomo.
- Cuando dos átomos se aproximan en la dirección del eje  $x$ , sus orbitales  $p_x$  se combinan originando un orbital  $\pi$ .

**Solución:**

- Cierta.** Un orbital molecular se forma siempre por combinación lineal de orbitales atómicos.
- Cierta.** Un enlace doble se puede considerar como la «suma» de dos enlaces: uno  $\sigma$  y otro  $\pi$ .
- Falsa.** El enlace  $\sigma$  es más energético que el  $\pi$ . Por consiguiente, un enlace doble, formado por un enlace  $\sigma$  y otro  $\pi$ , tendrá menos energía que el doble de la que corresponde a un enlace simple (enlace  $\sigma$ ).
- Falsa.** Un enlace triple se puede considerar como la «suma» de un enlace  $\sigma$  y dos enlaces  $\pi$ .
- Falsa.** Aunque es cierto que al combinarse un orbital  $s$  de un átomo con un orbital  $p$  de otro átomo se forma un orbital  $\sigma$ , también puede originar un orbital molecular de este tipo la combinación de dos orbitales atómicos  $s$ , o la de dos  $p$  que se solapan frontalmente.
- Falsa.** Al aproximarse dos átomos en la dirección del eje  $x$ , sus orbitales  $p_x$  se combinan originando un orbital  $\sigma$ .

7.30. Sabiendo que las configuraciones electrónicas externas de las moléculas de  $CO$ ,  $NO_2$  y  $O_2$  son:



razonar si es cierto que:

- La energía de enlace en la molécula de  $NO$  es mayor que en el ion  $NO^+$ ;
- la energía de enlace en la molécula de  $CO$  es mayor que en el ion  $CO^+$ ;
- el orden de enlace en la molécula de  $CO$  es tres;
- la molécula  $O_2$  tiene mayor energía de enlace que los iones  $O_2^+$  y  $O_2^-$ .

**Solución:**

- a) **Falso.** El ion  $\text{NO}^+$  posee un electrón menos que la molécula  $\text{NO}$ ; por consiguiente, su configuración electrónica externa será:  $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_x})^2 (\pi_{2p_{y,z}})^4$ . De aquí se deduce que el ion  $\text{NO}^+$  será más estable que la molécula  $\text{NO}$ , ya que ésta posee un electrón más, situado en un orbital antienlazante.
- b) **Cierto.** No hay más que considerar las configuraciones electrónicas de la molécula de  $\text{CO}$  (véase enunciado) y la del ion  $\text{CO}^+$   $[(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_x})^2 (\pi_{2p_{y,z}})^3]$  para darnos cuenta de que este último tiene un electrón menos situado en orbitales enlazantes, por lo que su energía de enlace será menor.
- c) **Cierto.** Según la teoría de orbitales moleculares, el orden de enlace es igual a la mitad de la diferencia entre el número de electrones que ocupan orbitales enlazantes y el de electrones en orbitales antienlazantes. Por consiguiente, en este caso:

$$\text{O. E.} = \frac{8 - 2}{2} = 3$$

- d) **Falso.** De las tres especies químicas citadas, quien tiene mayor energía de enlace —y, por tanto, mayor estabilidad— es el ion  $\text{O}_2^+$ , ya que, en comparación con la molécula de  $\text{O}_2$ , posee un electrón menos situado en orbitales antienlazantes.

7.31. *Calcular el orden de enlace y el tanto por ciento de carácter iónico, de acuerdo con el criterio de Pauling, en los enlaces existentes en las siguientes moléculas: a) HF; b) CO; c) NO; d) SrO; e) MgO.*

**Solución:** En cada uno de los casos, el orden de enlace se calcula como la mitad de la diferencia entre el número de electrones que ocupan orbitales enlazantes y el de electrones en orbitales antienlazantes. Por otra parte, el tanto por ciento de carácter iónico de un enlace se puede determinar mediante la fórmula empírica de L. C. Pauling:

$$\% \text{ carácter iónico} = 100 \cdot \left[ 1 - e^{-\frac{1}{4}(X_A - X_B)^2} \right]$$

en la que  $X_A$  y  $X_B$  son las electronegatividades de los dos átomos ( $F = 4,0$ ;  $O = 3,5$ ;  $N = 3,0$ ;  $C = 2,5$ ;  $H = 2,1$ ;  $Mg = 1,2$ ;  $Sr = 1,0$ ).

Teniendo todo esto en cuenta, se obtienen los siguientes resultados:

	Molécula	Orden de enlace	% carácter iónico
a)	HF	1	59,44 %
b)	CO	3	22,12 %
c)	NO	2,5	6,06 %
d)	SrO	2	79,04 %
e)	MgO	2	73,35 %

- 7.32. Hallar el ángulo que forman los enlaces O-H en la molécula de agua, sabiendo que su momento dipolar es 1,84 D, mientras que el correspondiente a los enlaces H-O es 1,5 D.

**Solución:** Designemos por  $\alpha$  el ángulo pedido (fig. 7.6). Aplicando las reglas conocidas de la suma de vectores, tenemos:

$$\mu_{(\text{H}_2\text{O})} = 2 \cdot \mu_{(\text{H-O})} \cdot \cos \frac{\alpha}{2}$$

de donde:

$$\cos \frac{\alpha}{2} = \frac{\mu_{(\text{H}_2\text{O})}}{2 \cdot \mu_{(\text{H-O})}} = \frac{1,84 \text{ D}}{2 \cdot 1,50 \text{ D}} = 0,6133$$

$$\alpha = 104^\circ 20'$$

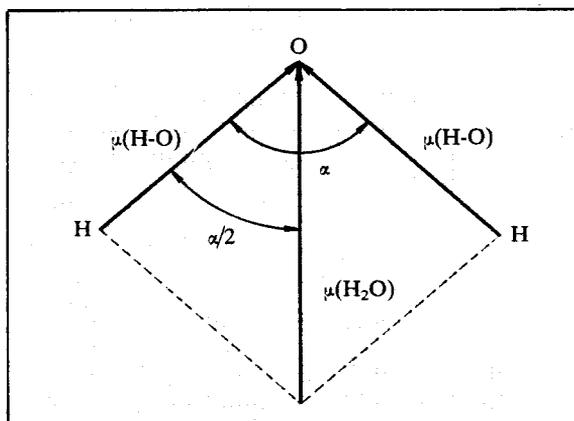


Fig. 7.6

- 7.33. Calcular el porcentaje de carácter iónico del enlace H-F en el fluoruro de hidrógeno, sabiendo que el momento dipolar de la molécula es 1,82 D y la longitud del enlace H-F, 0,918 Å. Comparar este resultado con el obtenido a partir de las electronegatividades del flúor (4, 0) y del hidrógeno (2, 1).

**Solución:** Si el par electrónico del enlace estuviera asociado en su totalidad al átomo de flúor, se podría considerar a la molécula como enteramente iónica, formada por dos iones,  $\text{H}^+$  y  $\text{F}^-$ , situados a una distancia de 0,918 Å. El momento dipolar asociable a esta configuración enteramente iónica sería:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{iónico}} &= 4,80 \cdot 10^{-10} \text{ u.e.e.} \cdot 0,918 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 4,41 \cdot 10^{-18} \text{ u.e.e.} \cdot \text{cm} = \\ &= 4,41 \text{ D} \end{aligned}$$

Por el contrario, si el enlace H-F fuese covalente puro, el momento dipolar de la molécula sería nulo. Ya que el valor experimental está comprendido entre cero y 4,41 D, el tanto por ciento de carácter iónico del enlace H-F será:

$$\% \text{ de carácter iónico} = \frac{\mu_{\text{obs.}}}{\mu_{\text{iónico}}} \cdot 100 = \frac{1,82 \text{ D}}{4,41 \text{ D}} \cdot 100 = \boxed{41,27 \%}$$

Por otra parte, teniendo en cuenta las electronegatividades de los dos átomos que constituyen la molécula del fluoruro de hidrógeno, la cantidad de carácter iónico del enlace, según Pauling, sería:

$$\begin{aligned} \text{Carácter iónico} &= 1 - e^{-\frac{1}{4} \cdot (X_A - X_B)^2} = 1 - e^{-\frac{1}{4} \cdot (4,0 - 2,1)^2} = \\ &= 0,594 = \boxed{59,4 \%} \end{aligned}$$

mientras que según Hannay y Smyth:

$$\begin{aligned} \text{Carácter iónico} &= 0,16 \cdot (X_A - X_B) + 0,035 \cdot (X_A - X_B)^2 = 0,16 \cdot 1,9 + \\ &+ 0,035 \cdot 1,9^2 = 0,43 = \boxed{43 \%} \end{aligned}$$

Las discrepancias entre estos métodos pueden deberse al hecho de que en el valor del momento dipolar del enlace H-F pueden influir los pares de electrones solitarios del flúor, influencia que hemos despreciado en la resolución del problema.

- 7.34. Calcular el porcentaje de carácter iónico en el enlace existente en los compuestos: a) HCl; b) HBr; c) HI; d) CO, teniendo en cuenta los datos que a continuación se indican:

	HCl	HBr	HI	CO
Momento dipolar (D)	1,07	0,79	0,38	0,12
Longitud de enlace (Å)	1,274	1,40	1,608	1,182

Solución:

- a) Si la molécula de HCl fuese iónica:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{iónico}} &= 4,80 \cdot 10^{-10} \text{ u.e.e.} \cdot 1,274 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = \\ &= 6,115 \cdot 10^{-18} \text{ u.e.e.} \cdot \text{cm} = 6,115 \text{ D} \end{aligned}$$

Por tanto:

$$\% \text{ carácter iónico} = \frac{\mu_{\text{obs.}}}{\mu_{\text{iónico}}} \cdot 100 = \frac{1,07 \text{ D}}{6,115 \text{ D}} \cdot 100 = \boxed{17,50 \%}$$

- b) Para el HBr:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{iónico}} &= 4,80 \cdot 10^{-10} \text{ u.e.e.} \cdot 1,40 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = \\ &= 6,72 \cdot 10^{-18} \text{ u.e.e.} \cdot \text{cm} = 6,72 \text{ D} \end{aligned}$$

$$\% \text{ carácter iónico} = \frac{\mu_{\text{obs.}}}{\mu_{\text{iónico}}} \cdot 100 = \frac{0,79 \text{ D}}{6,72 \text{ D}} \cdot 100 = \boxed{11,76 \%}$$

c) Análogamente, para el HI:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{iónico}} &= 4,80 \cdot 10^{-10} \text{ u.e.e.} \cdot 1,608 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = \\ &= 7,718 \cdot 10^{-18} \text{ u.e.e.} \cdot \text{cm} = 7,718 \text{ D} \end{aligned}$$

$$\% \text{ carácter iónico} = \frac{\mu_{\text{obs.}}}{\mu_{\text{iónico}}} \cdot 100 = \frac{0,38 \text{ D}}{7,718 \text{ D}} \cdot 100 = \boxed{4,92 \%}$$

d) Por último, para el CO:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{iónico}} &= 4,80 \cdot 10^{-10} \text{ u.e.e.} \cdot 1,182 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = \\ &= 5,6736 \cdot 10^{-18} \text{ u.e.e.} \cdot \text{cm} = 5,6736 \text{ D} \end{aligned}$$

$$\% \text{ carácter iónico} = \frac{\mu_{\text{obs.}}}{\mu_{\text{iónico}}} \cdot 100 = \frac{0,12 \text{ D}}{5,6736 \text{ D}} \cdot 100 = \boxed{2,12 \%}$$

7.35. *¿Qué molécula es más polar: la del metano o la del amoníaco?*

**Solución:** Tanto los enlaces C–H, en el metano, como los N–H, en el amoníaco, son polares. Sin embargo, como la molécula de metano es simétrica, carece de polaridad, ya que la suma de los momentos dipolares de sus enlaces da origen a un vector nulo, lo que no sucede en el amoníaco.

Por tanto, la molécula de amoníaco es más polar que la de metano.

7.36. *¿Cómo se pueden explicar los siguientes hechos?*

- Mientras que el cloruro de sodio tiene un punto de fusión de 801 °C, el cloro a temperatura ambiente es un gas.*
- El cobre conduce la corriente eléctrica y el diamante no.*
- Mientras que el fluoruro de cesio es un compuesto iónico, el flúor está integrado por moléculas covalentes.*

**Solución:**

- El cloro es una sustancia covalente de puntos de fusión y ebullición bajos, por lo que a temperatura ambiente es un gas, mientras que el cloruro de sodio es un compuesto típicamente iónico, cuyo punto de fusión es bastante elevado, debido a que las fuerzas electrostáticas que mantienen unidos entre sí a los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  en la red cristalina son de considerable magnitud.
- El diamante es un sólido atómico constituido por átomos de carbono unidos entre sí mediante enlaces covalentes; no posee electrones libres y, por consiguiente, no conduce la corriente eléctrica. En cambio, en la estructura metálica del cobre existen electrones libres, que le confieren una elevada conductividad.

- c) El flúor es una sustancia covalente, ya que está integrado por moléculas homooatómicas. Cuando el flúor (que es el elemento más electronegativo del Sistema Periódico) se combina con el cesio (cuya electronegatividad es precisamente la más baja) se forma el fluoruro de cesio, compuesto típicamente iónico. En efecto, según Pauling, el tanto por ciento de carácter iónico del fluoruro de cesio es:

$$\% = 100 \cdot \left[ 1 - e^{-\frac{1}{4} \cdot (X_A - X_B)^2} \right] = 100 \cdot \left[ 1 - e^{-\frac{1}{4} \cdot (4,0 - 0,7)^2} \right] = 93,43 \%$$

- 7.37. ¿Qué consecuencia se puede deducir del hecho de que el momento dipolar del  $\text{BeH}_2$  sea nulo y el del  $\text{H}_2\text{S}$  no lo sea?

**Solución:** El conocimiento del momento dipolar de una molécula permite deducir importantes conclusiones acerca de su geometría.

Como los enlaces Be-H son polares y, en cambio, la molécula de  $\text{BeH}_2$  no lo es, su estructura ha de ser lineal (fig. 7.7), para que la resultante de los dos vectores representativos de los momentos dipolares de los enlaces Be-H sea nula.

Por el contrario, la molécula de  $\text{H}_2\text{S}$  será angular (fig. 7.8), ya que de esta forma los dos vectores momento dipolar de los enlaces H-S dan como resultante el momento dipolar de la molécula.

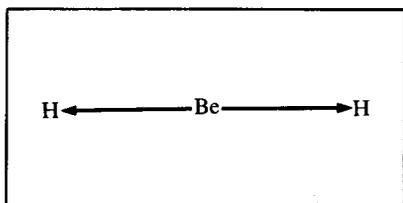


Fig. 7.7

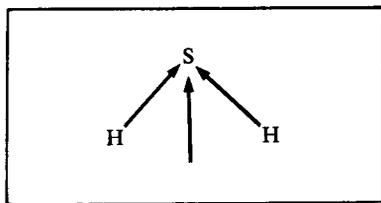


Fig. 7.8

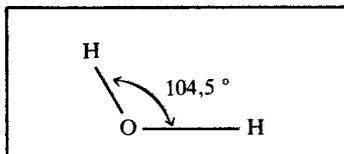
- 7.38. (\*) La geometría molecular es un factor muy importante para predecir la polaridad de una determinada molécula covalente. Respecto de las moléculas de agua y cloruro de berilio, se desea saber, razonadamente:

- ¿Qué formas geométricas presentan ambas moléculas? Explíquense las mismas a partir del estado de hibridación del átomo central (oxígeno y berilio, respectivamente).
- Las electronegatividades (Pauling) de los átomos implicados son: Be, 1,5; H, 2,1; O, 3,5; Cl, 3,5. ¿Son polares los enlaces de las moléculas consideradas? ¿Cuál de ellos es más polar?
- Con independencia de la respuesta dada en b), una de las moléculas es polar y la otra no. Justifíquese cuál es cada una.

**Solución:**

- La estructura electrónica del oxígeno es  $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ , hibridándose el orbital  $2s$  y los tres orbitales  $2p$  y dando origen a cuatro orbitales híbridos  $sp^3$ , dirigidos hacia los vértices de un tetraedro. Dos de estos orbitales híbridos acomodan dos parejas de electrones del oxígeno, mientras

que los otros dos, con un electrón cada uno, se solapan con orbitales  $1s$  del hidrógeno, formando enlaces  $\sigma$ . El ángulo de enlace teórico es de  $109,5^\circ$ , muy próximo al encontrado experimentalmente de  $104,5^\circ$ . La molécula de agua se podría representar así:



La estructura electrónica del berilio es  $1s^2 2s^2$  y si recibe suficiente energía, uno de sus electrones  $2s$  puede ser promovido a un orbital  $2p$ , dando el estado excitado  $1s^2 2s^1 2p^1$ , con dos electrones desemparejados. Los orbitales  $2s$  y  $2p_x$  originan dos orbitales híbridos  $sp$  (hibridación  $sp$ ), que se disponen linealmente y se superponen con los orbitales  $3p_x$  de los átomos de cloro, originando  $BeCl_2$ . La molécula de cloruro de berilio es lineal.

- Un enlace es polar siempre que tenga lugar entre átomos de distinta electronegatividad, y este es el caso de ambos enlaces. Por otra parte, un enlace es tanto más polar cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividades entre los átomos implicados. Como  $X_{Cl} - X_{Be} = 2,0$ , y  $X_O - X_H = 1,4$ , es más polar el enlace  $Cl-Be$ .
- La molécula de agua es polar; sin embargo, no lo es la de  $BeCl_2$ , a pesar de que los enlaces  $Cl-Be$  son polares, ya que los momentos dipolares correspondientes a los dos enlaces están dirigidos en sentido contrario y, al sumarlos vectorialmente, dan un momento dipolar nulo para la molécula.

7.39. Teniendo en cuenta las electronegatividades de los distintos elementos, indicar qué tipo de enlace predomina en los siguientes compuestos:  $BaF_2$ ,  $BH_3$ ,  $CS_2$ ,  $H_2S$ ,  $Li_3B$  y  $KBr$ .

**Solución:** Según L. C. Pauling, un enlace será predominantemente iónico cuando  $X_A - X_B > 1,7$ , mientras que según N. B. Hannay y C. P. Smyth para que el carácter iónico sea del 50 % será necesario que la diferencia de electronegatividades sea de 2,1.

Compuesto	Diferencia de electronegatividades	Tipo de enlace
$BaF_2$	3,1	Iónico
$BH_3$	0,1	Covalente
$CS_2$	0	Covalente
$H_2S$	0,4	Covalente
$Li_3B$	1,0	Covalente
$KBr$	2,0	Iónico

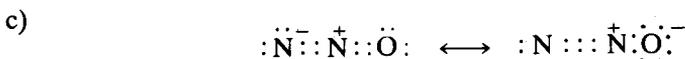
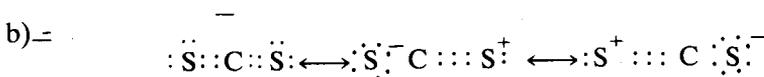
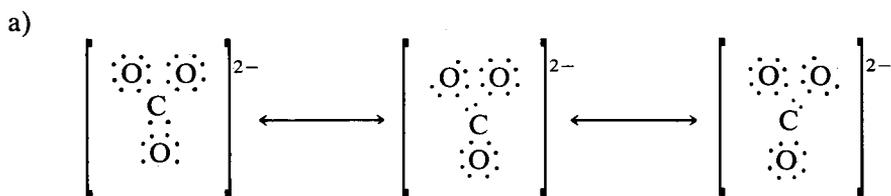
7.40. De las siguientes afirmaciones relativas al enlace entre dos átomos A y B, señalar aquellas que sean correctas:



7.42. Escribir las estructuras resonantes de las siguientes sustancias:

a)  $\text{CO}_3^{2-}$ ; b)  $\text{CS}_2$ ; c)  $\text{N}_2\text{O}$ .

**Solución:**



7.43. Razonar si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones referentes a los metales:

- La red cristalina de los metales está formada por iones positivos y negativos.
- Los electrones de valencia de los metales están situados en orbitales deslocalizados.
- La red cristalina de los metales está formada sólo por iones positivos.
- La dureza de los metales y sus puntos de fusión relativamente elevados se explican suponiendo que los átomos metálicos se encuentran unidos por enlaces covalentes.
- La red cristalina de algunos metales está formada por iones negativos.

**Solución:** Son ciertas las afirmaciones b) y c), y falsas las demás. En efecto, la red cristalina de los metales, según el modelo de Drude y Lorentz, está formada por una aglomeración de iones positivos sumergida en un mar de electrones (**gas electrónico**). Por otra parte, el enlace metálico no es covalente, pues carece de carácter dirigido, y si bien Pauling lo consideró de esta forma, hay que tener en cuenta que el número de electrones de valencia aportados por los átomos metálicos es menor que el número de enlaces formados.

7.44. ¿Por qué los metales son más conductores que los sólidos iónicos?

**Solución:** La razón estriba en que en los metales los orbitales externos de los átomos metálicos no están completamente ocupados; por ello, los electrones se encuentran «deslocalizados», sin estar ligados a un átomo determinado, por lo que pueden desplazarse fácilmente bajo la acción de campos eléctricos externos.

7.45. Determinar el número de átomos por unidad cristalina en cada una de las redes siguientes:

- a) *cúbica centrada en las caras;*
- b) *hexagonal compacta;*
- c) *cúbica centrada en el cuerpo.*

**Solución:**

- a) En la red cúbica centrada en las caras (fig. 7.9) hay ocho átomos en los vértices, cada uno de los cuales contribuye con  $1/8$  de su volumen a la unidad cristalina. Hay, además, seis átomos que ocupan los centros de las caras del cubo y que contribuyen cada uno con la mitad del volumen. En consecuencia:

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

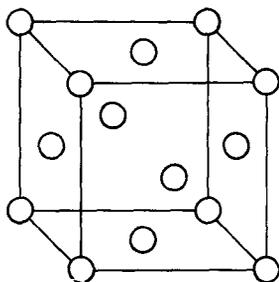


Fig. 7.9

- b) En la red hexagonal compacta (fig. 7.10) hay doce átomos que ocupan los doce vértices del prisma, y cada uno contribuye a la unidad elemental con  $1/6$  de su volumen, por pertenecer a seis prismas (tres superiores y tres inferiores). En la capa intermedia hay tres átomos que están situados totalmente dentro del prisma, por lo que pertenecen por entero a la unidad cristalina. Por último, los dos átomos de los centros de las bases participan sólo con la mitad. Por tanto:

$$\frac{12 \cdot 1/6 \text{ átomos}}{\text{unidad cristalina}} + \frac{3 \text{ átomos}}{\text{unidad cristalina}} + \frac{2 \cdot 1/2 \text{ átomos}}{\text{unidad cristalina}} = \frac{6 \text{ átomos}}{\text{unidad cristalina}}$$

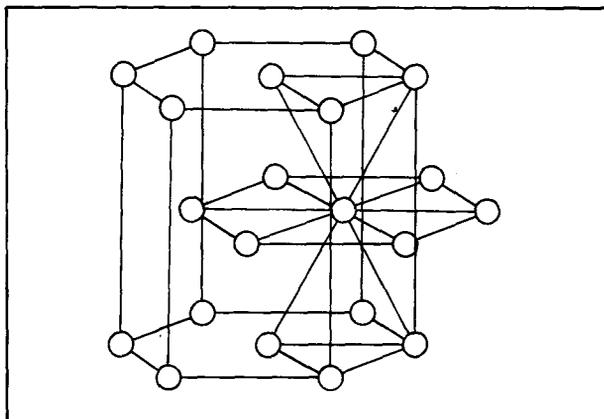


Fig. 7.10

- c) En la red cúbica centrada en el cuerpo (fig. 7.11) hay un átomo en el centro del cubo, además de los ocho de los vértices. El del centro pertenece por entero a la unidad cristalina, y los otros ocho contribuyen cada uno con  $1/8$  de su volumen. Por tanto:

$$\frac{8 \cdot 1/8 \text{ átomos}}{\text{unidad cristalina}} + \frac{1 \text{ átomo (centro)}}{\text{unidad cristalina}} = \frac{2 \text{ átomos}}{\text{unidad cristalina}}$$

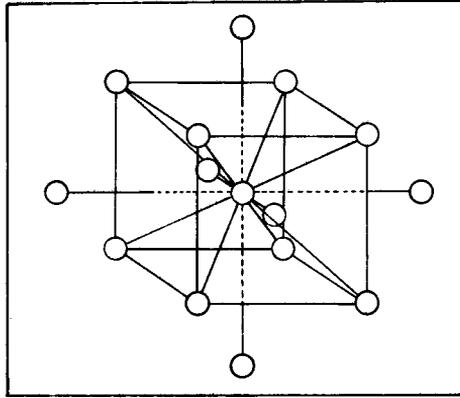


Fig. 7.11

- 7.46. Una red cúbica centrada en las caras está formada por átomos que suponemos esferas de radio  $r$ . Calcular en función de  $r$ :
- el volumen de la celda unidad;
  - volumen ocupado por los átomos de la celda;
  - volumen de espacio vacío;
  - porcentaje de espacio ocupado.

**Solución:**

- a) En la figura 7.12 vemos representada una de las caras del cubo, con los cinco átomos esféricos que la forman. Se ve claramente que:

$$a = \frac{d\sqrt{2}}{2} = 4 \cdot r \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 2\sqrt{2} \cdot r$$

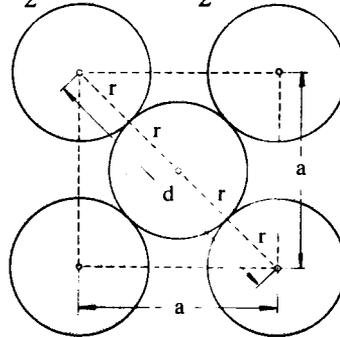


Fig. 7.12

Por tanto, el volumen de la celda unidad es:

$$V_{\text{celda unidad}} = a^3 = (2\sqrt{2} \cdot r)^3 = \boxed{16\sqrt{2} \cdot r^3}$$

- b) En la red cúbica centrada en las caras, el número de átomos por celda unidad es cuatro (véase 7.45.a). Por tanto, el volumen ocupado por los cuatro átomos de la celda será:

$$V_{\text{átomos}} = 4 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 = \boxed{\frac{16}{3} \pi r^3}$$

- c) El volumen de espacio vacío es:

$$\begin{aligned} V_{\text{vacío}} &= V_{\text{celda unidad}} - V_{\text{átomos}} = \\ &= 16\sqrt{2} \cdot r^3 - \frac{16}{3} \pi \cdot r^3 = 16 r^3 \cdot \left( \sqrt{2} - \frac{\pi}{3} \right) = \boxed{5,872 r^3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{d) \% de espacio ocupado} &= \frac{V_{\text{átomos}}}{V_{\text{celda unidad}}} \cdot 100 = \frac{\frac{16}{3} \pi \cdot r^3}{16\sqrt{2} \cdot r^3} \cdot 100 = \\ &= \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \cdot 100 = \boxed{74,05 \%} \end{aligned}$$

- 7.47. Considerando los átomos de oro como esferas macizas y rígidas de  $1,44 \text{ \AA}$  de radio, que en estado sólido se empaquetan íntimamente en forma de una red cúbica centrada en las caras, se pide calcular la densidad del oro. Tómese como masa atómica del oro 197,0.

**Solución:** El volumen de la unidad cristalina será:

$$V_{\text{uc}} = 16\sqrt{2} \cdot r^3 = 16\sqrt{2} \cdot (1,44 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^3 = 6,756 \cdot 10^{-23} \frac{\text{cm}^3}{\text{unid. cris.}}$$

Teniendo en cuenta que en el empaquetamiento cúbico centrado en las caras a cada unidad cristalina corresponden cuatro átomos, se puede calcular fácilmente el volumen molar del oro:

$$\begin{aligned} V_{\text{m}} &= 6,756 \cdot 10^{-23} \frac{\text{cm}^3}{\text{unidad cristalina}} \cdot \frac{1 \text{ unidad cristalina}}{4 \text{ átomos}} \\ &\cdot \frac{6,02 \cdot 10^{23} \text{ átomos}}{1 \text{ mol}} = 10,17 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Por consiguiente, la densidad del oro será:

$$\rho = \frac{197,0 \text{ g/mol}}{10,17 \text{ cm}^3/\text{mol}} = \boxed{19,4 \text{ g/cm}^3}$$

- 7.48. Átomos de dos elementos diferentes, X e Y, se empaquetan en una red cúbica centrada en las caras, de forma que los átomos de los vértices son de X y los de los centros de las caras de Y. ¿Cuál es la fórmula más sencilla del compuesto formado por X e Y?

**Solución:** Los ocho átomos de elemento X, que ocupan los vértices del cubo, contribuyen cada uno con  $1/8$  de su volumen a la unidad cristalina, en la cual, por consiguiente, hay un total de  $8 \cdot 1/8 = 1$  átomo de X.

En los centros de las seis caras hay 6 átomos del elemento Y, cada uno de los cuales participa con la mitad de su volumen en la unidad cristalina, en la que tenemos, por lo tanto:  $6 \cdot 1/2 = 3$  átomos de Y.

De aquí se deduce que, ya que en la unidad cristalina existe un átomo de X por cada 3 átomos de Y: **la fórmula más sencilla del compuesto será  $XY_3$ .**

- 7.49. Consideremos un empaquetamiento hexagonal compacto de átomos metálicos de  $2 \text{ \AA}$  de radio. Calcular el volumen de una unidad cristalina de dicho metal.

**Solución:** El área de la base del prisma es igual al producto del semiperímetro por la apotema. El semiperímetro (ver fig. 7.13) vale  $\frac{2r \cdot 6}{2} = 6r$ , y la apotema:  $a = \sqrt{4r^2 - r^2} = r\sqrt{3}$ . Por consiguiente, el área de la base del prisma será:  $S = 6r \cdot r\sqrt{3} = 6r^2\sqrt{3}$ .

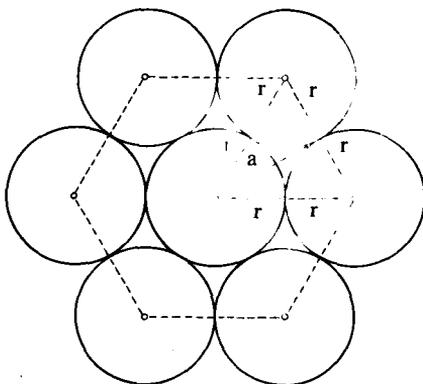


Fig. 7.13

En cuanto a la altura del prisma, ésta es igual al doble de la altura de un tetraedro regular formado por cuatro esferas de radio  $r$ . Geométricamente, sabemos que la altura de un tetraedro de arista  $l$  es  $\sqrt{6}/3 l$  (en este caso:  $l = 2r$ ); por tanto, la altura del prisma valdrá:

$$h = 2 \cdot \frac{\sqrt{6}}{3} \cdot 2r = \frac{4r \cdot \sqrt{6}}{3}$$

Teniendo esto en cuenta, el volumen del prisma, que simboliza una unidad cristalina metálica, será:

$$V = S \cdot h = 6 \cdot r^2\sqrt{3} \cdot \frac{4r \cdot \sqrt{6}}{3} = 24 r^3 \cdot \sqrt{2}$$

En este caso,  $r = 2 \text{ \AA} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ . Por tanto, sustituyendo en la expresión general anterior, tenemos:

$$V = 24 \cdot (2 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^3 \cdot \sqrt{2} = \boxed{2,715 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3}$$

7.50. *Calcular el tanto por ciento de espacio vacío en una red hexagonal compacta.*

**Solución:** El volumen de cada unidad cristalina en la red hexagonal compacta (véase problema anterior) es:

$$V_{uc} = 24\sqrt{2} \cdot r^3$$

Por otra parte, en esta red existen 6 átomos en cada unidad cristalina, los cuales ocupan un volumen:

$$V_{\text{átomos}} = 6 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 = 8\pi \cdot r^3$$

El volumen de espacio vacío en cada unidad cristalina es:

$$V_{\text{vacío}} = V_{\text{unidad cristalina}} - V_{\text{átomos}} = 24\sqrt{2} \cdot r^3 - 8\pi \cdot r^3 = 8 \cdot r^3 \cdot (3\sqrt{2} - \pi)$$

Por consiguiente, el tanto por ciento de espacio vacío en la red hexagonal compacta será:

$$\begin{aligned} \% \text{ espacio vacío} &= \frac{V_{\text{vacío}}}{V_{\text{unidad cristalina}}} \cdot 100 = \frac{8 \cdot r^3 \cdot (3\sqrt{2} - \pi)}{24\sqrt{2} \cdot r^3} \cdot 100 = \\ &= \frac{3\sqrt{2} - \pi}{3\sqrt{2}} \cdot 100 = \boxed{25,95 \%} \end{aligned}$$

7.51. *La estructura metálica del magnesio consiste en una red hexagonal compacta. La distancia Mg-Mg, determinada por métodos de rayos X, es 3,2 Å. Calcular la densidad del magnesio metálico.*

**Solución:** En una red hexagonal compacta el volumen de la unidad cristalina es (véase 7.49):

$$V_{uc} = 24\sqrt{2} \cdot r^3$$

Como el radio atómico del magnesio es la mitad de la distancia Mg-Mg ( $r = \frac{3,2 \text{ \AA}}{2} = 1,6 \text{ \AA} = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ ), resulta:

$$V_{uc} = 24\sqrt{2} \cdot r^3 = 24\sqrt{2} \cdot (1,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^3 = 1,39 \cdot 10^{-22} \frac{\text{cm}^3}{\text{unidad cristalina}}$$

Teniendo en cuenta que en el empaquetamiento hexagonal compacto a cada unidad cristalina corresponden 6 átomos, se puede calcular fácilmente el volumen molar del magnesio:

$$V_m = 1,39 \cdot 10^{-22} \frac{\text{cm}^3}{\text{unidad cristalina}} \cdot \frac{1 \text{ unidad cristalina}}{6 \text{ átomos}} \cdot \frac{6,02 \cdot 10^{23} \text{ átomos}}{1 \text{ mol}} = 13,946 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

Por consiguiente, la densidad del magnesio será:

$$\rho = \frac{24,312 \text{ g/mol}}{13,946 \text{ cm}^3/\text{mol}} = \boxed{1,74 \text{ g/cm}^3}$$

7.52. La densidad del wolframio es  $19,3 \text{ g/cm}^3$  y su masa atómica,  $183,9$ . Calcular el radio de los átomos de wolframio, sabiendo que en estado sólido se empaquetan en una red cúbica centrada en el cuerpo.

**Solución:** Calculemos, en primer lugar, el volumen molar del wolframio:

$$V_m = \frac{183,9 \text{ g/mol}}{19,3 \text{ g/cm}^3} = 9,5285 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

En el empaquetamiento cúbico centrado en el cuerpo, a cada unidad cristalina corresponde dos átomos. Por consiguiente, el volumen de la unidad cristalina será:

$$V_{uc} = 9,5285 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ átomos}} \cdot \frac{2 \text{ átomos}}{1 \text{ unidad cristalina}} = 3,1656 \cdot 10^{-23} \frac{\text{cm}^3}{\text{unidad cristalina}}$$

La diagonal del cubo, el cual simboliza una unidad cristalina metálica, es (fig. 7.14):

$$d = 4r = a\sqrt{3}$$

de donde:

$$a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$

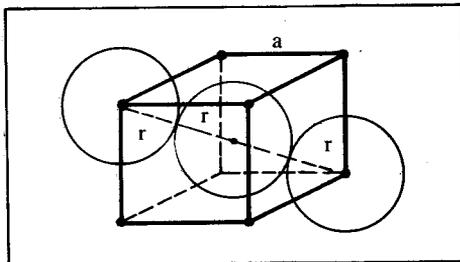


Fig. 7.14

Por consiguiente:

$$V_{uc} = a^3 = \frac{64 r^3}{3 \cdot \sqrt{3}}$$

de donde resulta:

$$r = \sqrt[3]{\frac{V_{uc} \cdot 3 \cdot \sqrt{3}}{64}} = \frac{1}{4} \cdot \sqrt[3]{V_{uc} \cdot 3 \cdot \sqrt{3}} =$$

$$= \frac{1}{4} \cdot \sqrt[3]{3,1656 \cdot 10^{-23} \cdot 3 \cdot \sqrt{3}} = 0,95 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = \boxed{1,37 \text{ \AA}}$$

- 7.53. *Átomos de dos elementos diferentes, X e Y, se empaquetan en una red hexagonal compacta, de forma que los átomos de los vértices son de X, mientras que los interiores y los de los centros de las bases son de Y. ¿Cuál es la fórmula más sencilla del compuesto formado por X e Y?*

**Solución:** Los doce átomos del elemento X, que ocupan los vértices del prisma, contribuyen cada uno con 1/6 de su volumen a la unidad cristalina, en la cual, por consiguiente, hay un total de  $12 \cdot 1/6 = 2$  átomos de X.

En el interior del prisma hay tres átomos del elemento Y, que pertenecen por entero a la unidad cristalina, y en los centros de las bases dos átomos de Y que participan sólo con la mitad del volumen, por lo que en la unidad cristalina existen en total 4 átomos de Y.

De aquí se deduce que como en la unidad cristalina hay dos átomos de X por cada cuatro de Y, **la fórmula más sencilla del compuesto será XY<sub>2</sub>.**

- 7.54. *¿En cuáles de los siguientes compuestos existen enlaces de hidrógeno: HF, H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>-O-CH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>-COOH?*

**Solución:** Existen enlaces de hidrógeno en los compuestos HF, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> y CH<sub>3</sub>-COOH.

- 7.55. *En la gráfica de la figura 7.15 se representan los puntos de ebullición de los cuatro primeros alcoholes primarios.*

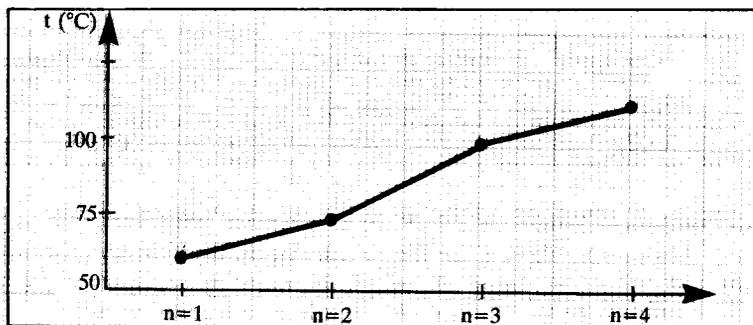


Fig. 7.15

*Este aumento gradual del punto de ebullición con el número de átomos de carbono se debe a que:*

- a) aumenta la fuerza del enlace de hidrógeno;
- b) es mayor el número de enlaces covalentes;
- c) la hibridación de los orbitales atómicos del carbono es mayor;
- d) aumentan las fuerzas de van der Waals.

**Solución:** Sólo es correcta la respuesta d), pues al aumentar la masa molecular se hacen más intensas las fuerzas de van der Waals que mantienen unidas a las moléculas del líquido, con lo que éste hervirá a mayor temperatura.

- 7.56. ¿Qué compuesto tendrá punto de ebullición más bajo: el metano ( $\text{CH}_4$ ) o el metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )?

**Solución:** El punto de ebullición del metano es más bajo que el del metanol, ya que en esta última sustancia existen enlaces de hidrógeno.

- 7.57. A la vista de la siguiente tabla, indicar en qué sustancias existen enlaces de hidrógeno:

Compuesto	$\text{CH}_4$	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{NH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Masa molecular	16	17	18	30	31	32	44	45	46
Punto de ebullición ( $^{\circ}\text{C}$ )	-161,4	-33	100	-88	-6,7	65	-42	7,4	-24

**Solución:** Existen enlaces de hidrógeno en aquellas sustancias que presentan puntos de ebullición anormalmente elevados con respecto a los que les corresponderían de acuerdo con su masa molecular. Tal es el caso de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{-NH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{CH}_3\text{-NH-CH}_3$ .

- 7.58. Teniendo en cuenta los datos siguientes:

Molécula	Punto de ebullición ( $^{\circ}\text{C}$ )	Energía de enlace (kJ/mol)	
$\text{N}_2$	-196	$\text{N-N}$	940
$\text{CCl}_4$	77	$\text{C-Cl}$	335

razonar la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

- a) Las fuerzas de van der Waals entre las moléculas de  $\text{N}_2$  son muy débiles.
- b) El punto de ebullición del nitrógeno es menor que el del tetracloruro de carbono, porque su energía de enlace es mucho mayor.
- c) Las fuerzas de van der Waals se hacen mayores al aumentar la masa molecular.
- d) No hay relación alguna entre las fuerzas intermoleculares y las energías de enlace de las moléculas correspondientes.

**Solución:**

- a) **Cierto.** Las fuerzas de van der Waals entre las moléculas de  $N_2$  son muy débiles, debido a la pequeña masa molecular de esta sustancia, y, por eso, el punto de ebullición del nitrógeno es muy bajo.
- b) **Falso.** La causa de que el punto de ebullición del nitrógeno sea menor que el del tetracloruro de carbono se debe a la distinta intensidad, en cada caso, de las fuerzas de van der Waals entre las moléculas, intensidad que depende de la masa molecular y no de la energía de enlace.
- c) **Cierto.** Las fuerzas de van der Waals aumentan con la masa molecular, ya que las capas electrónicas externas de las moléculas se deforman tanto más fácilmente cuanto más alejadas se encuentren de los núcleos.
- d) **Cierto.** No existe relación alguna entre las fuerzas intermoleculares y las energías de enlace.

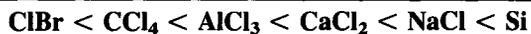
7.59. Justificar los siguientes resultados experimentales:

Sustancia	$F_2$	$Cl_2$	$Br_2$	$I_2$
Punto de fusión ( $^{\circ}C$ )	-219,6	-101	-7,3	114
Punto de ebullición ( $^{\circ}C$ )	-188,2	-34,7	58	183
Calor de fusión (kJ/mol)	1,5	6,8	10,8	16,8
Calor de vaporización (kJ/mol)	11,7	20	30	45

**Solución:** En la secuencia de los halógenos:  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ , aumenta la masa molecular y, por consiguiente, la intensidad de las fuerzas de van der Waals. Por eso, aumentan también los puntos de fusión y ebullición y los correspondientes calores latentes.

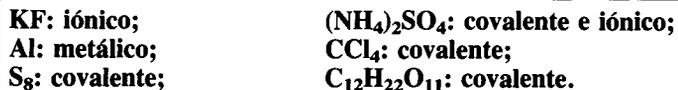
7.60 Ordenar de menor a mayor punto de fusión las siguientes sustancias:  $AlCl_3$ ,  $NaCl$ ,  $CaCl_2$ ,  $ClBr$ ,  $Si$ ,  $CCl_4$ .

**Solución:**



7.61. ¿Qué tipo de enlace entre átomos se dará en las siguientes sustancias:  $KF$ ,  $Al$ ,  $S_8$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $CCl_4$ ,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ ?

**Solución:**



7.62. Entre las siguientes sustancias: HF, Cl<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, I<sub>2</sub> y NaCl, identificar:

- a) gas covalente formado por moléculas tetraédricas;
- b) gas covalente que en disolución acuosa conduce la corriente eléctrica;
- c) sustancia con enlaces de hidrógeno;
- d) sustancia soluble en agua que, fundida, conduce la corriente eléctrica.

**Solución:**

- a) CH<sub>4</sub>
- b) Cl<sub>2</sub>
- c) HF
- d) NaCl

7.63. Entre las siguientes sustancias: silicio, sodio, cloruro de potasio, metano y agua, escoger las más representativas de:

- a) una sustancia de alta conductividad eléctrica que funde alrededor de los 100 °C;
- b) una sustancia covalente de punto de fusión muy alto;
- c) una sustancia líquida, cuyas moléculas están ligadas por fuerzas de van der Waals y que funde por debajo de la temperatura ambiente;
- d) una sustancia con enlaces de hidrógeno;
- e) una sustancia no conductora y que se convierte en conductora al fundir.

**Solución:**

- a) sodio
- b) silicio
- c) agua
- d) agua
- e) cloruro de potasio

7.64. ¿Cuál de las siguientes sustancias:

- a) sal común;
- b) hierro;
- c) diamante;
- d) sacarosa,

es un sólido cristalino, frágil, soluble en agua y no conductor de la corriente eléctrica ni en estado sólido ni en disolución?

**Solución:** La única sustancia de las mencionadas que goza de todas estas propiedades es la **sacarosa**.

## 8. LA TRANSFORMACIÓN QUÍMICA. ESTEQUIOMETRÍA

### FORMULARIO-RESUMEN

#### Ley de Lavoisier de conservación de la masa:

La masa total de las sustancias que intervienen en una transformación química permanece constante y, por tanto, la suma de las masas de los reactivos ha de ser igual a la suma de las masas de los productos de la reacción.

A partir de una ecuación química ajustada se puede calcular:

- Cantidad de reactivo que se precisa para reaccionar con una cantidad dada de otro.
- Cantidad de reactivo precisa para obtener una determinada cantidad de producto.
- Cantidad de producto que se obtiene a partir de una cierta cantidad de reactivo.

#### Procesos a seguir en los cálculos estequiométricos:

- 1.º Formular y ajustar la correspondiente ecuación química.
- 2.º Establecer la proporción entre datos e incógnitas.
- 3.º Aplicar la ecuación de Clapeyron, en caso necesario.

$$\text{Rendimiento \%} = \frac{\text{Producto real}}{\text{Producto teórico}} \cdot 100$$

$$\text{Producto real} = \text{Producto teórico} \cdot \frac{\text{Rendimiento}}{100}$$

**Cálculos estequiométricos mediante factores de conversión:**

- a) Conversión de gramos en moles.
- b) Multiplicar por la relación de equivalencia entre sustancias.
- c) Conversión de moles en gramos, o de su equivalente en litros, si se trata de una sustancia gaseosa.

**Ecuaciones iónicas:**

En las ecuaciones iónicas ajustadas han de cumplirse las leyes de conservación de la masa y de la carga eléctrica.

## 8. LA TRANSFORMACIÓN QUÍMICA. ESTEQUIOMETRÍA

8.1. *¿Qué es y qué representa una ecuación química?*

**Solución:** Una ecuación química constituye una representación simbólica abreviada de una transformación química. Aparte de informar acerca de la naturaleza de los reactivos y productos, indica también el número de moles y moléculas de cada una de las sustancias que intervienen en la reacción, y, si alguna de ellas es gaseosa, el volumen que ocupa en condiciones normales.

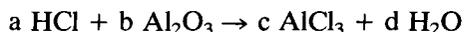
8.2. *Formular y ajustar la reacción:*

*ácido clorhídrico + óxido de aluminio → cloruro de aluminio + agua*

**Solución:**

a) Formulación:  $\text{HCl} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{AlCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$

b) Ajuste: Asignando coeficientes a cada fórmula:



En este proceso se habrá de cumplir que:

$$\left. \begin{array}{l} a = 2d \text{ (para el H)} \\ a = 3c \text{ (para el Cl)} \\ 2b = c \text{ (para el Al)} \\ 3b = d \text{ (para el O)} \end{array} \right\}$$

Si al coeficiente  $c$  se le supone el valor 1, se tiene:

$$\left. \begin{array}{l} c = 1 \\ b = 1/2 \\ d = 3/2 \\ a = 3 \end{array} \right\}$$

La ecuación sería:

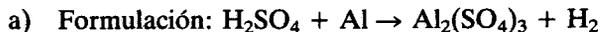


Multiplicando todos los coeficientes por 2, resulta:

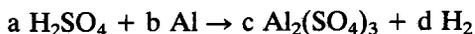


8.3. *Formular y ajustar la reacción:*

*ácido sulfúrico + aluminio → sulfato de aluminio + hidrógeno*

**Solución:**

b) Asignemos coeficientes literales a cada fórmula:



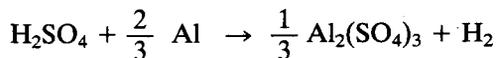
Se cumplirá que:

$$\left. \begin{aligned} 2a &= 2d \text{ (para el H)} \\ a &= 3c \text{ (para el S)} \\ 4a &= 12c \text{ (para el O)} \\ b &= 2c \text{ (para el Al)} \end{aligned} \right\}$$

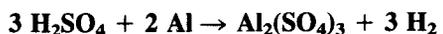
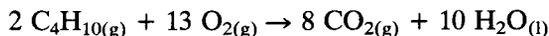
Si suponemos que  $a = 1$ , se tiene:

$$\left. \begin{aligned} a &= 1 \\ c &= 1/3 \\ d &= 1 \\ b &= 2/3 \end{aligned} \right\}$$

La ecuación representativa de la reacción quedará de la forma:



y multiplicando todos los coeficientes por 3:

**8.4.** *¿Qué cantidad de oxígeno se precisa para quemar completamente 0,464 kg de butano? ¿Qué cantidad de  $\text{CO}_2$  se desprende en el proceso?***Solución:** La ecuación química representativa de la reacción de combustión del butano es:Esta ecuación pone de manifiesto que: 2 moles de  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  (116 g) reaccionan con 13 moles de  $\text{O}_2$  (416 g) para dar origen a 8 moles de  $\text{CO}_2$  (352 g) y 10 moles de vapor de agua (180 g).Por tanto, si 116 g de  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  precisan 416 g de oxígeno para su combustión completa, 464 g de  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  necesitarán:

$$x = \frac{464 \text{ g C}_4\text{H}_{10} \cdot 416 \text{ g O}_2}{116 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} = \boxed{1 \text{ 664 g de O}_2}$$

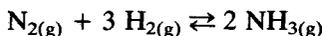
En la práctica, resulta aconsejable resolver los problemas de estequiometría utilizando «factores de conversión». En este caso:

$$464 \text{ g C}_4\text{H}_{10} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{58 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{13 \text{ moles O}_2}{2 \text{ moles C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{32 \text{ g O}_2}{1 \text{ mol O}_2} = \boxed{1 \text{ 664 g O}_2}$$

$$464 \text{ g C}_4\text{H}_{10} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{58 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{8 \text{ moles CO}_2}{2 \text{ moles C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{44 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} = \boxed{1\,408 \text{ g CO}_2}$$

- 8.5. *¿Qué volúmenes de nitrógeno y de hidrógeno, medidos en condiciones normales, se precisan para obtener 16,8 litros de amoníaco, medidos en esas mismas condiciones? Se supone que la reacción es completa.*

**Solución:** La reacción de síntesis del amoníaco, ya formulada y ajustada, es:



que podemos interpretar del modo siguiente:

- una molécula de nitrógeno se combina con 3 moléculas de hidrógeno para formar dos moléculas de amoníaco;
- un mol de nitrógeno se combina con 3 moles de hidrógeno para formar 2 moles de amoníaco;
- 28 gramos de nitrógeno se combinan con 6 gramos de hidrógeno para formar 34 gramos de amoníaco;
- un volumen de nitrógeno se combina con 3 volúmenes de hidrógeno para formar 2 volúmenes de amoníaco, siempre que todos los volúmenes estén medidos en las mismas condiciones de presión y temperatura;
- 22,4 litros de nitrógeno se combinan con 67,2 litros de hidrógeno para formar 44,8 litros de amoníaco, si las condiciones de presión y temperatura son las normales (0 °C y 1 atm).

En este caso:

$$16,8 \text{ l NH}_3 \text{ (c.n.)} \cdot \frac{1 \text{ vol N}_2}{2 \text{ vol NH}_3} = \boxed{8,4 \text{ litros de N}_2 \text{ (c.n.)}}$$

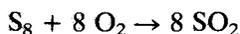
$$16,8 \text{ l NH}_3 \text{ (c.n.)} \cdot \frac{3 \text{ vol H}_2}{2 \text{ vol NH}_3} = \boxed{25,2 \text{ litros de H}_2 \text{ (c.n.)}}$$

Esta segunda parte del problema también podría resolverse a partir del volumen de nitrógeno obtenido:

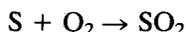
$$8,4 \text{ l N}_2 \text{ (c.n.)} \cdot \frac{3 \text{ vol H}_2}{1 \text{ vol N}_2} = \boxed{25,2 \text{ litros de H}_2 \text{ (c.n.)}}$$

- 8.6. *Se queman completamente 640 gramos de azufre puro. Si el dióxido de azufre que se desprende se recoge en un recipiente a 10 atmósferas de presión y a 27 °C de temperatura, ¿qué volumen habrá de tener dicho recipiente?*

**Solución:** La reacción de combustión del azufre es:



o también:



Por tanto, el número de moles de  $\text{SO}_2$  que se obtienen en la combustión de 640 gramos de azufre puro será:

$$640 \text{ g S} \cdot \frac{1 \text{ mol S}}{32 \text{ g S}} \cdot \frac{1 \text{ mol SO}_2}{1 \text{ mol S}} = 20 \text{ moles de SO}_2$$

El volumen que ocupa este dióxido de azufre gaseoso en las condiciones del problema se obtiene fácilmente aplicando la ecuación de estado de los gases perfectos: ( $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ ):

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{20 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K}}{10 \text{ atm}} = \boxed{49,2 \text{ litros SO}_2}$$

- 8.7. *Se descomponen por el calor 13,0 gramos de clorato de potasio, según el proceso:  $2 \text{KClO}_3 \rightarrow 2 \text{KCl} + 3 \text{O}_2$ .*

*Calcular la masa y el volumen de oxígeno, medido a  $27^\circ\text{C}$  y 1 atmósfera, que se produce.*

**Solución:** La masa de oxígeno obtenido es:

$$13,0 \text{ g KClO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol KClO}_3}{122,5 \text{ g KClO}_3} \cdot \frac{3 \text{ moles O}_2}{2 \text{ moles KClO}_3} \cdot \frac{32 \text{ g O}_2}{1 \text{ mol O}_2} = \boxed{5,09 \text{ g O}_2}$$

y el número de moles de oxígeno:

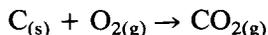
$$13,0 \text{ g KClO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol KClO}_3}{122,5 \text{ g KClO}_3} \cdot \frac{3 \text{ moles O}_2}{2 \text{ moles KClO}_3} = 0,1592 \text{ moles de O}_2$$

El volumen que ocupa este oxígeno a  $27^\circ\text{C}$  y 1 atmósfera es:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,1592 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = \boxed{3,92 \text{ litros O}_2}$$

- 8.8. *¿Cuántos litros de dióxido de carbono gaseoso, medidos a  $227^\circ\text{C}$  y 1,2 atmósferas de presión, se formarán al quemar 60 gramos de carbono sólido puro?*

**Solución:** La ecuación química representativa del proceso de combustión del carbono es:



El número de moles de dióxido de carbono obtenido es:

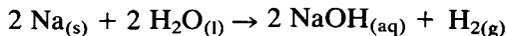
$$60 \text{ g C} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol C}} = 5 \text{ moles de CO}_2$$

y el volumen que ocupa a 227 °C y 1,2 atm:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{5 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 500 \text{ K}}{1,2 \text{ atm}} = \boxed{170,8 \text{ litros de CO}_2}$$

- 8.9. Se echa un trozo de sodio de 0,92 gramos sobre un exceso de agua, obteniéndose una disolución de hidróxido de sodio. Calcular el volumen de hidrógeno desprendido, medido a 1 atmósfera y a 27 °C, así como la masa de agua descompuesta por el metal.

**Solución:** La reacción que tiene lugar es:



El número de moles de hidrógeno desprendido es:

$$0,92 \text{ g Na} \cdot \frac{1 \text{ mol Na}}{23 \text{ g Na}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \text{ moles Na}} = 0,02 \text{ moles de H}_2$$

y el volumen que ocupa a 1 atmósfera y 27 °C:

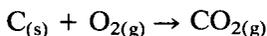
$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,02 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = \boxed{0,492 \text{ litros H}_2}$$

Calculemos, ahora, la masa de agua descompuesta:

$$0,92 \text{ g Na} \cdot \frac{1 \text{ mol Na}}{23 \text{ g Na}} \cdot \frac{2 \text{ moles H}_2\text{O}}{2 \text{ moles Na}} \cdot \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = \boxed{0,72 \text{ g H}_2\text{O}}$$

- 8.10. ¿Qué cantidad de carbono puro habrá que quemar para producir 2 000 litros de dióxido de carbono, medidos a 325 °C y 1 atmósfera de presión?

**Solución:** Se verifica la reacción:



El número de moles de dióxido de carbono obtenido es:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 2\,000 \text{ l}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 598 \text{ K}} = 40,786 \text{ moles de CO}_2$$

Para obtener este CO<sub>2</sub> hubo que quemar una cantidad de carbono:

$$40,786 \text{ moles CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} = \boxed{489,4 \text{ g de C}}$$

- 8.11. La combustión del butano,  $C_4H_{10}$ , requiere oxígeno y produce dióxido de carbono y agua. ¿Cuántos litros de dióxido de carbono, medidos a  $25^\circ C$  y  $750\text{ mm}$  de Hg, se obtendrán al quemar  $1\ 000$  gramos de butano:

**Solución:** La ecuación química representativa de la combustión del butano es:



Al quemar  $1\ 000$  gramos de butano, se obtienen:

$$1\ 000\ \text{g}\ C_4H_{10} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_4H_{10}}{58\ \text{g}\ C_4H_{10}} \cdot \frac{8\ \text{moles}\ CO_2}{2\ \text{moles}\ C_4H_{10}} = 68,966\ \text{moles}\ CO_2$$

que, en las condiciones del problema, ocupan un volumen:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{68,966\ \text{moles} \cdot 0,082\ \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298\ \text{K}}{750\ \text{mm Hg} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mm Hg}}} = \boxed{1\ 707,7\ \text{l}\ CO_2}$$

- 8.12. En la reacción del carbonato de calcio con el ácido clorhídrico se han desprendido  $5,6$  litros de  $CO_2$ , medidos a  $27^\circ C$  y  $740\text{ mm}$  de Hg de presión. ¿Qué peso de carbonato de calcio reaccionó?

**Solución:** El número de moles de  $CO_2$  desprendido es:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{740\ \text{mm Hg} \cdot \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{760\ \text{mm Hg}} \cdot 5,6\ \text{l}}{0,082\ \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300\ \text{K}} = 0,222\ \text{moles de}\ CO_2$$

Como la reacción que se verifica es:



la cantidad de carbonato de calcio que reaccionó será:

$$0,222\ \text{moles}\ CO_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CaCO_3}{1\ \text{mol}\ CO_2} \cdot \frac{100\ \text{g}\ CaCO_3}{1\ \text{mol}\ CaCO_3} = \boxed{22,2\ \text{g de}\ CaCO_3}$$

- 8.13. Calcular la cantidad de etanol,  $C_2H_5OH$ , que se necesita para obtener, por deshidratación,  $50$  litros de eteno,  $C_2H_4$ , medidos a  $25^\circ C$  y  $710\text{ mm}$  de Hg, supuesto que el rendimiento de la reacción sea del  $70\%$ .

**Solución:** La ecuación química representativa de la deshidratación del etanol es:



El número de moles de eteno que se obtiene es:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{710 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} \cdot 50 \text{ l}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K}} = 1,9115 \text{ moles de } \text{C}_2\text{H}_4$$

La cantidad de etanol que se requiere para ello es:

$$1,9115 \text{ moles } \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}{1 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_4} \cdot \frac{46 \text{ g } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}{1 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 87,93 \text{ g } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

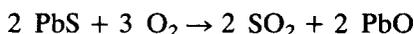
Como el rendimiento de la reacción es del 70 %, la masa real de etanol que se necesita será:

$$m = 87,93 \text{ g} \cdot \frac{100}{70} = \boxed{125,6 \text{ gramos de } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$$

8.14. Se tiene una muestra de galena (PbS) con una riqueza en mineral del 75 %.

- ¿Qué cantidad de óxido de plomo (II) se obtendrá al tostar media tonelada de galena?
- ¿Qué volumen de  $\text{SO}_2$ , medido en condiciones normales, se desprenderá?

**Solución:** La reacción de tostación del sulfuro de plomo (II) es:



Por lo tanto:

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad & 500 \text{ kg galena} \cdot \frac{1 \text{ 000 g galena}}{1 \text{ kg galena}} \cdot \frac{75 \text{ g PbS}}{100 \text{ g galena}} \cdot \frac{1 \text{ mol PbS}}{239 \text{ g PbS}} \cdot \\ & \frac{2 \text{ moles PbO}}{2 \text{ moles PbS}} \cdot \frac{223 \text{ g PbO}}{1 \text{ mol PbO}} \cdot \frac{1 \text{ kg PbO}}{1 \text{ 000 g PbO}} = \boxed{349,9 \text{ kg de PbO}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{b)} \quad & 500 \text{ kg galena} \cdot \frac{1 \text{ 000 g galena}}{1 \text{ kg galena}} \cdot \frac{75 \text{ g PbS}}{100 \text{ g galena}} \cdot \frac{1 \text{ mol PbS}}{239 \text{ g PbS}} \cdot \\ & \frac{2 \text{ moles SO}_2}{2 \text{ moles PbS}} \cdot \frac{22,4 \text{ l SO}_2 \text{ (c.n.)}}{1 \text{ mol SO}_2} = \boxed{35 \text{ 146 litros SO}_2 \text{ (c.n.)}} \end{aligned}$$

8.15. Se calentaron 0,685 gramos de clorato de potasio ( $\text{KClO}_3$ ) hasta obtener 113 ml de oxígeno, medidos en condiciones normales. ¿Qué tanto por ciento de la mezcla se descompuso?

**Solución:** La reacción de descomposición del clorato de potasio es:



La cantidad de clorato de potasio que se descompuso es:

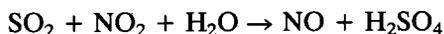
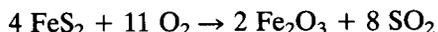
$$113 \text{ ml O}_2 \text{ (c.n.)} \cdot \frac{1 \text{ l O}_2 \text{ (c.n.)}}{1000 \text{ ml O}_2 \text{ (c.n.)}} \cdot \frac{1 \text{ mol O}_2}{22,4 \text{ l O}_2 \text{ (c.n.)}} \cdot \frac{2 \text{ moles KClO}_3}{3 \text{ moles O}_2} \cdot \frac{122,5 \text{ g KClO}_3}{1 \text{ mol KClO}_3} = 0,412 \text{ g de KClO}_3$$

Por consiguiente, el tanto por ciento de clorato descompuesto vendrá dado por:

$$\% = \frac{0,412 \text{ g KClO}_3}{0,685 \text{ g KClO}_3} \cdot 100 = \boxed{60,15 \%}$$

- 8.16. *¿Qué cantidad de piritita, del 75 % de riqueza, se necesita para obtener 1 tonelada de ácido sulfúrico por el método de las cámaras de plomo?*

**Solución:** Las reacciones que tienen lugar en el proceso de obtención del ácido sulfúrico por el método de las cámaras de plomo son:



Por tanto:

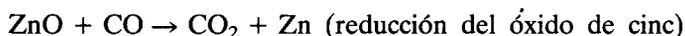
$$1 \text{ t H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{10^6 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ t H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol SO}_2}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{4 \text{ moles FeS}_2}{8 \text{ moles SO}_2} \cdot \frac{120 \text{ g FeS}_2}{1 \text{ mol FeS}_2} \cdot \frac{100 \text{ g piritita}}{75 \text{ g FeS}_2} \cdot \frac{1 \text{ kg piritita}}{1000 \text{ g piritita}} = \boxed{816,3 \text{ kg piritita}}$$

- 8.17. *La blenda (ZnS), por tostación, origina óxido de cinc y dióxido de azufre. El óxido de cinc puede reducirse a cinc puro mediante monóxido de carbono obtenido por oxidación incompleta de carbón:*

- ¿Qué cantidad de óxido de cinc se obtendría por tostación de 500 gramos de una blenda, cuya riqueza en mineral es del 60 %?  
Se supone que el rendimiento es del 100 %.*
- ¿Qué cantidad de monóxido de carbono sería preciso para reducir al óxido de cinc obtenido y qué cantidad de cinc se obtendrá si el rendimiento es del 80 %?*
- ¿Qué cantidad de carbono se precisaría para obtener el monóxido de carbono anterior, si el rendimiento de la reacción es del 50 %?*

**Solución:**

Las reacciones que tienen lugar en todo el proceso son:



Por consiguiente:

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad 500 \text{ g blenda} &\cdot \frac{60 \text{ g ZnS}}{100 \text{ g blenda}} \cdot \frac{1 \text{ mol ZnS}}{97,4 \text{ g ZnS}} \cdot \frac{2 \text{ moles ZnO}}{2 \text{ moles ZnS}} \\ &\cdot \frac{81,4 \text{ g ZnO}}{1 \text{ mol ZnO}} = \boxed{250,72 \text{ g ZnO}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{b)} \quad 250,72 \text{ g ZnO} &\cdot \frac{1 \text{ mol ZnO}}{81,4 \text{ g ZnO}} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}}{1 \text{ mol ZnO}} \cdot \frac{28 \text{ g CO}}{1 \text{ mol CO}} = \\ &= \boxed{86,24 \text{ g CO}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 250,72 \text{ g ZnO} &\cdot \frac{1 \text{ mol ZnO}}{81,4 \text{ g ZnO}} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{1 \text{ mol ZnO}} \cdot \frac{65,4 \text{ g Zn}}{1 \text{ mol Zn}} \cdot \frac{80}{100} = \\ &= \boxed{161,15 \text{ g de Zn}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{c)} \quad 86,24 \text{ g CO} &\cdot \frac{1 \text{ mol CO}}{28 \text{ g CO}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}} \cdot \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} \cdot \frac{100}{50} = \\ &= \boxed{73,92 \text{ g de C}} \end{aligned}$$

8.18. *¿Qué cantidad de HCl se precisa para reaccionar completamente con 150 g de carbonato de calcio, suponiendo que las muestras son puras y que el rendimiento es del 100 %? ¿Qué cantidad de cloruro de calcio se obtendrá?*

**Solución:** La reacción que tiene lugar es:



La cantidad de HCl necesaria para la reacción es:

$$\begin{aligned} 150 \text{ g CaCO}_3 &\cdot \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{100 \text{ g CaCO}_3} \cdot \frac{2 \text{ moles HCl}}{1 \text{ mol CaCO}_3} \cdot \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} = \\ &= \boxed{109,5 \text{ g HCl}} \end{aligned}$$

y la de cloruro de calcio obtenido:

$$\begin{aligned} 150 \text{ g CaCO}_3 &\cdot \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{100 \text{ g CaCO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol CaCl}_2}{1 \text{ mol CaCO}_3} \cdot \frac{111 \text{ g CaCl}_2}{1 \text{ mol CaCl}_2} = \\ &= \boxed{166,5 \text{ g CaCl}_2} \end{aligned}$$

8.19. *¿Qué volumen de cloro, medido en condiciones normales, puede obtenerse a partir de una muestra de 312,5 gramos de cloruro de sodio, cuya pureza es del 80 %, siguiendo el método electrolítico de Downs?*

**Solución:** La ecuación química representativa del proceso electrolítico que tiene lugar es:



Por lo tanto:

$$312,5 \text{ g de cloruro de sodio} \cdot \frac{80 \text{ g NaCl}}{100 \text{ g de cloruro de sodio}}$$

$$\cdot \frac{1 \text{ mol NaCl}}{58,5 \text{ g NaCl}} \cdot \frac{0,5 \text{ moles Cl}_2}{1 \text{ mol NaCl}} \cdot \frac{22,4 \text{ l Cl}_2 \text{ (c.n.)}}{1 \text{ mol Cl}_2} =$$

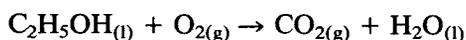
$$= \boxed{47,86 \text{ litros Cl}_2 \text{ (c.n.)}}$$

8.20. *La combustión del etanol produce dióxido de carbono y agua. Se pide:*

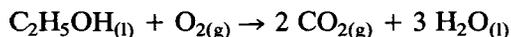
- Escribir y ajustar la ecuación que representa esta reacción.*
- Calcular el número de moles de oxígeno que se necesitarán para producir 0,8 moles de dióxido de carbono.*
- Hallar el número de moléculas de agua que se producirán a partir de 25 moléculas del alcohol.*
- Calcular el número de moles de etanol que reaccionarán con  $4,6 \cdot 10^{24}$  moléculas de oxígeno.*

**Solución:**

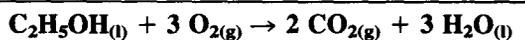
- a) La ecuación sin ajustar será la siguiente:



Como en el primer miembro aparecen 2 átomos de carbono y 6 átomos de hidrógeno, este mismo número de átomos de cada elemento ha de haber en el segundo miembro:



Como en el segundo miembro figuran 7 átomos de oxígeno, este mismo número de átomos ha de haber en el primero; uno de ellos corresponde al etanol. Por lo tanto, los seis restantes corresponderán al oxígeno, debiendo figurar en la ecuación tres moléculas de dicho gas:



b)

$$0,8 \text{ moles CO}_2 \cdot \frac{3 \text{ moles O}_2}{2 \text{ moles CO}_2} = \boxed{1,2 \text{ moles de O}_2}$$

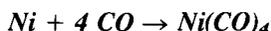
c)

$$25 \text{ moléculas de C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \frac{3 \text{ moléculas H}_2\text{O}}{1 \text{ molécula C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \boxed{75 \text{ moléculas H}_2\text{O}}$$

d)

$$4,6 \cdot 10^{24} \text{ moléculas O}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol O}_2}{6 \cdot 10^{23} \text{ moléculas O}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}}{3 \text{ moles O}_2} =$$
$$= \boxed{2,56 \text{ moles de C}_2\text{H}_5\text{OH}}$$

8.21 (\*) *En el proceso Mond para purificar el níquel se produce el tetracarbonilníquel (0), Ni(CO)<sub>4</sub>, mediante la reacción:*



*¿Qué volumen de monóxido de carbono será necesario para volatilizar 1 kg de níquel, si se supone medido a 300 °C y 2 atmósferas de presión?*

**Solución:** El número de moles de monóxido de carbono que se precisan es:

$$1 \text{ kg Ni} \cdot \frac{1 \text{ 000 g Ni}}{1 \text{ kg Ni}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ni}}{58,71 \text{ g Ni}} \cdot \frac{4 \text{ moles CO}}{1 \text{ mol Ni}} =$$
$$= 68,13 \text{ moles de CO}$$

los cuales, a 2 atmósferas de presión y 300 °C de temperatura, ocupan un volumen:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{68,13 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 573 \text{ K}}{2 \text{ atm}} =$$
$$= \boxed{1 \text{ 600 litros de CO}}$$

8.22. *A 335 °C el cloruro de amonio cristalizado sublima con disociación total en cloruro de hidrógeno y amoníaco. Calcular:*

- el volumen de gases que se obtendrá por calcinación a 400 °C de una muestra de dicha sal, medidos a 400 °C y 700 torr;*
- la presión parcial de cada componente en la mezcla gaseosa.*

**Solución:**

- Supongamos 1 g de cloruro de amonio que se disocia según la ecuación:



El volumen de gases (NH<sub>3</sub> + HCl) que se obtiene, medido en las condiciones del problema, es:

$$n = 1 \text{ g NH}_4\text{Cl} \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}}{53,45 \text{ g NH}_4\text{Cl}} \cdot \frac{2 \text{ moles gases}}{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}} = 0,0374 \text{ moles de gas}$$

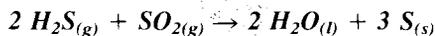
y como  $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ , resulta:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,0374 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 673 \text{ K}}{700 \text{ torr} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ torr}}} = \boxed{2,24 \text{ l gas/g NH}_4\text{Cl}}$$

- b) Como se obtienen cantidades equimolares de  $\text{NH}_3$  y  $\text{HCl}$ , las presiones parciales de ambos componentes han de ser iguales:

$$\boxed{P_{\text{NH}_3} = P_{\text{HCl}} = \frac{1}{2} P = 350 \text{ torr}}$$

- 8.23. Disponemos de 500 kg de  $\text{H}_2\text{S}$  y 500 kg de  $\text{SO}_2$  y queremos obtener azufre según la reacción:



Suponiendo que el rendimiento de la reacción sea total y que no haya pérdidas de ningún tipo, calcular:

- la masa de reactivo que quedará en exceso;
- su volumen, medido a  $20^\circ\text{C}$  y 740 mm de Hg;
- la cantidad de azufre obtenido.

**Solución:**

- a) La masa de  $\text{SO}_2$  que reacciona con 500 kg de  $\text{H}_2\text{S}$  es:

$$500 \text{ kg H}_2\text{S} \cdot \frac{1 \text{ 000 g H}_2\text{S}}{1 \text{ kg H}_2\text{S}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{S}}{34 \text{ g H}_2\text{S}} \cdot \frac{1 \text{ mol SO}_2}{2 \text{ moles H}_2\text{S}} \cdot \frac{64 \text{ g SO}_2}{1 \text{ mol SO}_2} \cdot \frac{1 \text{ kg SO}_2}{1 \text{ 000 g SO}_2} = 470,6 \text{ kg de SO}_2$$

Por consiguiente, quedarán en exceso:

$$500 \text{ kg} - 470,6 \text{ kg} = \boxed{29,4 \text{ kg de SO}_2}$$

- b) El volumen que ocupan estos 29,4 kg de  $\text{SO}_2$ , medidos a  $20^\circ\text{C}$  y 740 mm de Hg, se puede calcular fácilmente aplicando la ecuación de Clapeyron:

$$V = \frac{a \cdot R \cdot T}{M \cdot P} = \frac{29 \text{ 400 g} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 293 \text{ K}}{64 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 740 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}}} = 11,3 \cdot 10^3 \text{ l SO}_2 = \boxed{11,3 \text{ m}^3 \text{ de SO}_2}$$

c) La cantidad de azufre obtenida será:

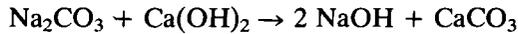
$$500 \text{ kg H}_2\text{S} \cdot \frac{1\,000 \text{ g H}_2\text{S}}{1 \text{ kg H}_2\text{S}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{S}}{34 \text{ g H}_2\text{S}} \cdot \frac{3 \text{ moles S}}{2 \text{ moles H}_2\text{S}} \cdot \frac{32 \text{ g S}}{1 \text{ mol S}} \cdot \frac{1 \text{ kg S}}{1\,000 \text{ g S}} = \boxed{705,9 \text{ kg de S}}$$

8.24. Por reacción entre el carbonato de sodio y el hidróxido de calcio se obtiene hidróxido de sodio y carbonato de calcio. Calcular:

- la cantidad de carbonato de sodio necesario para obtener 25 kg de hidróxido de sodio;
- la cantidad de carbonato de calcio formado en la reacción.

Supóngase que el rendimiento de la reacción es total.

**Solución:** La reacción que tiene lugar es:



Por consiguiente:

a)

$$25 \text{ kg NaOH} \cdot \frac{1\,000 \text{ g NaOH}}{1 \text{ kg NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ mol NaOH}}{40 \text{ g NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{2 \text{ moles NaOH}} \cdot \frac{106 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} \cdot \frac{1 \text{ kg Na}_2\text{CO}_3}{1\,000 \text{ g Na}_2\text{CO}_3} = \boxed{33,125 \text{ kg Na}_2\text{CO}_3}$$

b)

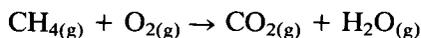
$$25 \text{ kg NaOH} \cdot \frac{1\,000 \text{ g NaOH}}{1 \text{ kg NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ mol NaOH}}{40 \text{ g NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{2 \text{ moles NaOH}} \cdot \frac{100 \text{ g CaCO}_3}{1 \text{ mol CaCO}_3} \cdot \frac{1 \text{ kg CaCO}_3}{1\,000 \text{ g CaCO}_3} = \boxed{31,25 \text{ kg de CaCO}_3}$$

8.25. Se quema metano,  $\text{CH}_4$ . Se pide:

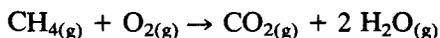
- Escribir la ecuación que representa esta reacción y ajustarla.
- ¿Cuántas moléculas y átomos de oxígeno se necesitan para quemar 32 gramos de metano?
- Calcular el volumen de oxígeno (medido en condiciones normales) necesario para quemar 32 gramos de metano.
- Con los datos del apartado anterior, calcular los litros (medidos en condiciones normales) y gramos de dióxido de carbono que se obtienen.

**Solución:**

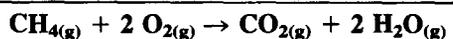
a) La ecuación sin ajustar es:



Como en el primer miembro aparecen 1 átomo de carbono y 4 de hidrógeno, este mismo número de átomos de cada elemento ha de haber en el segundo miembro:



Como en el segundo miembro figuran 4 átomos de oxígeno, también ha de haber cuatro átomos de este elemento en el primer miembro. Por consiguiente, la ecuación de combustión del metano, ajustada, será:



b)

$$32 \text{ g CH}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_4}{16 \text{ g CH}_4} \cdot \frac{2 \text{ moles O}_2}{1 \text{ mol CH}_4} \cdot \frac{6 \cdot 10^{23} \text{ moléculas O}_2}{1 \text{ mol O}_2} =$$

$$= \boxed{2,4 \cdot 10^{24} \text{ moléculas O}_2}$$

$$2,4 \cdot 10^{24} \text{ moléculas O}_2 \cdot \frac{2 \text{ átomos de oxígeno}}{1 \text{ molécula O}_2} =$$

$$= \boxed{4,8 \cdot 10^{24} \text{ átomos de oxígeno}}$$

c)

$$32 \text{ g CH}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_4}{16 \text{ g CH}_4} \cdot \frac{2 \text{ moles O}_2}{1 \text{ mol CH}_4} \cdot \frac{22,4 \text{ l O}_2 \text{ (c.n.)}}{1 \text{ mol O}_2} =$$

$$= \boxed{89,6 \text{ litros de O}_2 \text{ (c.n.)}}$$

d)

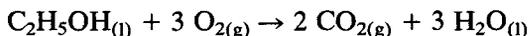
$$32 \text{ g CH}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_4}{16 \text{ g CH}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol CH}_4} \cdot \frac{22,4 \text{ l CO}_2 \text{ (c.n.)}}{1 \text{ mol CO}_2} =$$

$$= \boxed{44,8 \text{ litros de CO}_2 \text{ (c.n.)}}$$

$$32 \text{ g CH}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_4}{16 \text{ g CH}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol CH}_4} \cdot \frac{44 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} = \boxed{88 \text{ g de CO}_2}$$

8.26. Se queman 50 gramos de etanol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . ¿Cuántos litros de oxígeno, medidos a 740 mm de Hg y 25 °C, se necesitan?

**Solución:** Para quemar 50 gramos de etanol según la reacción:



se necesitan:

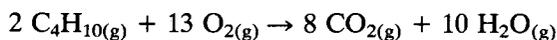
$$50 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}}{46 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot \frac{3 \text{ moles O}_2}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 3,26 \text{ moles de O}_2$$

que, a 740 mm de Hg y 25 °C, ocupan un volumen de:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{3,26 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K}}{740 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}}} =$$
$$= \boxed{81,8 \text{ litros de O}_2}$$

- 8.27. *Calcular los gramos de agua obtenidos en la combustión de 12 kg de gas butano, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, contenidos en un recipiente. ¿Qué volumen ocupa el dióxido de carbono que se origina, medido a 0,8 atm y 20 °C? ¿Cuál es el volumen de aire necesario para la combustión, medido en condiciones normales? (El aire contiene un 21 % de oxígeno.)*

**Solución:** La ecuación química representativa de la combustión del butano es:



La masa de agua que se obtiene al quemar 12 kg de butano es:

$$12 \text{ kg C}_4\text{H}_{10} \cdot \frac{1 \text{ 000 g C}_4\text{H}_{10}}{1 \text{ kg C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{58 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{10 \text{ moles H}_2\text{O}}{2 \text{ moles C}_4\text{H}_{10}} \cdot$$
$$\frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = \boxed{18 \text{ 621 gramos de H}_2\text{O}}$$

y el número de moles de dióxido de carbono:

$$12 \text{ kg C}_4\text{H}_{10} \cdot \frac{1 \text{ 000 g C}_4\text{H}_{10}}{1 \text{ kg C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{58 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{8 \text{ moles CO}_2}{2 \text{ moles C}_4\text{H}_{10}} =$$
$$= 827,6 \text{ moles de CO}_2$$

los cuales, en las condiciones del problema, ocupan un volumen:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{827,6 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 293 \text{ K}}{0,8 \text{ atm}} =$$
$$= \boxed{24 \text{ 855 litros CO}_2}$$

El volumen, en condiciones normales, del oxígeno necesario para la combustión es:

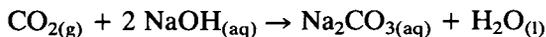
$$12 \text{ kg C}_4\text{H}_{10} \cdot \frac{1 \text{ 000 g C}_4\text{H}_{10}}{1 \text{ kg C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{58 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{13 \text{ moles O}_2}{2 \text{ moles C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{22,4 \text{ l O}_2 \text{ (c.n.)}}{1 \text{ mol O}_2} = 30 \text{ 124 litros O}_2 \text{ (c.n.)}$$

y el de aire:

$$30 \text{ 124 l O}_2 \text{ (c.n.)} \cdot \frac{100 \text{ l aire (c.n.)}}{21 \text{ l O}_2 \text{ (c.n.)}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3 \text{ aire}}{1 \text{ 000 l aire}} = \boxed{143,4 \text{ m}^3 \text{ aire (c.n.)}}$$

- 8.28. Se tratan 200 gramos de carbonato de calcio con ácido clorhídrico suficiente para su reacción total. El dióxido de carbono formado se lleva a un vaso que contiene una disolución de NaOH donde se supone reacciona por completo para dar carbonato de sodio. ¿Qué cantidad de hidróxido de sodio se necesita?

**Solución:** Las ecuaciones químicas que representan los dos procesos que tienen lugar sucesivamente son:



Por lo tanto:

$$200 \text{ g CaCO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{100 \text{ g CaCO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol CaCO}_3} \cdot \frac{2 \text{ moles NaOH}}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} = \boxed{160 \text{ gramos de NaOH}}$$

- 8.29. La fermentación de la glucosa para la obtención del etanol se realiza según la ecuación:



**Calcular:**

- la cantidad de etanol que se obtendrá a partir de 500 gramos de glucosa;
- el volumen de dióxido de carbono, medido a 2 atm y 27 °C, si partimos de 500 gramos de glucosa.

**Solución**

a)

$$500 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{180 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot \frac{2 \text{ moles C}_2\text{H}_5\text{OH}}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot \frac{46 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \boxed{255,6 \text{ gramos de C}_2\text{H}_5\text{OH}}$$

b)

$$500 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{180 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot \frac{2 \text{ moles CO}_2}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} =$$
$$= 5,556 \text{ moles de CO}_2$$

Por tanto, el volumen será:

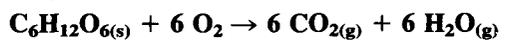
$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{5,556 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K}}{2 \text{ atm}} =$$
$$= \boxed{68,3 \text{ l de CO}_2}$$

8.30. Si tenemos 12 gramos de glucosa,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , calcular:

- la ecuación química representativa de su combustión completa;
- la cantidad de agua que se obtiene;
- el volumen de dióxido de carbono que se obtiene, medido a  $17^\circ\text{C}$  y  $720 \text{ mm de Hg}$ ;
- la cantidad de aire necesario para la combustión, medido en condiciones normales. (La composición volumétrica del aire es  $21\%$  de oxígeno y  $79\%$  de nitrógeno.)

**Solución:**

- a) Siguiendo el mismo razonamiento que en problemas anteriores, se obtiene:



b)

$$12 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{180 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot \frac{6 \text{ moles H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot$$
$$\cdot \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = \boxed{7,2 \text{ gramos de H}_2\text{O}}$$

c)

$$12 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{180 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot \frac{6 \text{ moles CO}_2}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 0,4 \text{ moles de CO}_2$$

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,4 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 290 \text{ K}}{720 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}}} =$$
$$= \boxed{10,04 \text{ litros de CO}_2}$$

d)

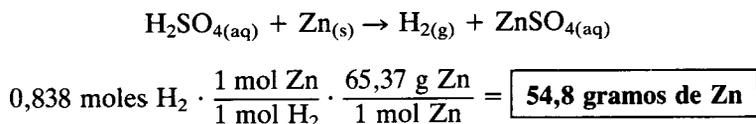
$$12 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{180 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot \frac{6 \text{ moles O}_2}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot \frac{22,4 \text{ l O}_2 \text{ (c.n.)}}{1 \text{ mol O}_2} \cdot \frac{100 \text{ l aire}}{21 \text{ l O}_2} = \boxed{42,67 \text{ litros de aire (c.n.)}}$$

- 8.31. Hemos de llenar con hidrógeno un recipiente de 10 litros, a 18 °C y 2 atmósferas de presión. El hidrógeno lo hemos de obtener por reacción del cinc con ácido sulfúrico diluido. ¿Cuánto cinc hará falta?

**Solución:** El número de moles de hidrógeno que hay que obtener es:

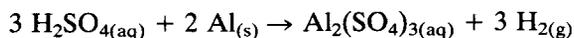
$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{2 \text{ atm} \cdot 10 \text{ l}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 291 \text{ K}} = 0,838 \text{ moles de H}_2$$

necesitándose para ello, de acuerdo con la ecuación:



- 8.32. ¿Qué cantidad de disolución 0,1 N de ácido sulfúrico debe tratarse con aluminio para obtener 2 litros de hidrógeno, medidos a 3 atmósferas de presión y 27 °C de temperatura?

**Solución:** La reacción del ácido sulfúrico con el aluminio es:



Calcularemos, en primer lugar, el número de moles de hidrógeno obtenidos:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{3 \text{ atm} \cdot 2 \text{ l}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K}} = 0,2439 \text{ moles de H}_2$$

El volumen de disolución de ácido sulfúrico 0,1 N necesario para obtener esta cantidad de hidrógeno es:

$$V = 0,2439 \text{ moles H}_2 \cdot \frac{3 \text{ moles H}_2\text{SO}_4}{3 \text{ moles H}_2} \cdot \frac{2 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{0,1 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4} = \boxed{4,88 \text{ litros disolución 0,1 N de H}_2\text{SO}_4}$$

- 8.33. Se dispone de una disolución de ácido clorhídrico 2 M que se adiciona a carbonato de calcio para obtener dióxido de carbono, según la ecuación:



Para recoger el gas se dispone de una probeta de 250 cm<sup>3</sup>. Predecir la masa de carbonato de calcio que debe reaccionar para llenar la probeta y calcular el volumen de disolución de ácido clorhídrico necesario. Tomar como valores de presión y temperatura 1 atm y 27 °C.

**Solución:** El número de moles de dióxido de carbono que hay que obtener es:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 0,25 \text{ l}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K}} = 0,01016 \text{ moles de CO}_2$$

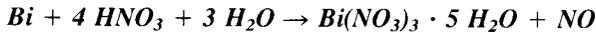
La cantidad de carbonato de calcio que se necesita es:

$$0,01016 \text{ moles CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{100 \text{ g CaCO}_3}{1 \text{ mol CaCO}_3} = \boxed{1,016 \text{ g de CaCO}_3}$$

y el volumen de disolución 2 M de ácido clorhídrico:

$$V = 0,01016 \text{ moles CO}_2 \cdot \frac{2 \text{ moles HCl}}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{1 \text{ l disolución HCl}}{2 \text{ moles HCl}} \cdot \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ l}} = \boxed{10,16 \text{ ml de disolución de HCl}}$$

- 8.34. El nitrato de bismuto pentahidratado puede obtenerse disolviendo bismuto en ácido nítrico, de acuerdo con la ecuación:



Calcular:

- la cantidad de nitrato de bismuto pentahidratado que se obtendrá a partir de 20,8 gramos de bismuto;
- el peso de ácido nítrico del 30 % de riqueza que se necesitará para reaccionar con la citada cantidad de bismuto.

**Solución:**

a)

$$20,8 \text{ g Bi} \cdot \frac{1 \text{ mol Bi}}{209,0 \text{ g Bi}} \cdot \frac{1 \text{ mol Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Bi}} \cdot \frac{485 \text{ g Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}} = \boxed{48,27 \text{ g de Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}}$$

b)

$$20,8 \text{ g Bi} \cdot \frac{1 \text{ mol Bi}}{209,0 \text{ g Bi}} \cdot \frac{4 \text{ moles HNO}_3}{1 \text{ mol Bi}} \cdot \frac{63 \text{ g HNO}_3}{1 \text{ mol HNO}_3} \cdot \frac{100 \text{ g disolución}}{30 \text{ g HNO}_3} = \boxed{83,60 \text{ g de disolución de HNO}_3}$$

8.35. Se tratan 6 gramos de aluminio en polvo con 50 mililitros de disolución acuosa 0,3 N de ácido sulfúrico. Determinar:

- el volumen de hidrógeno que se obtendrá en la reacción, recogido en una cuba hidroneumática a 20 °C y 745 mm de Hg de presión. (La presión de vapor del agua, a 20 °C, es de 17,5 mm de Hg);
- la cantidad de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  que se obtendrá por evaporación de la disolución resultante de la reacción;
- el reactivo que se halla en exceso y su cantidad expresada en gramos.

Solución:

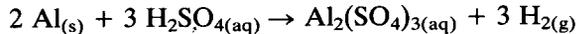
- Inicialmente se encuentran presentes:

$$6 \text{ g Al} \cdot \frac{1 \text{ mol Al}}{27 \text{ g Al}} \cdot \frac{3 \text{ eq-g Al}}{1 \text{ mol Al}} = \frac{2}{3} \text{ eq-g de Al}$$

$$50 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{0,3 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ l disolución}} =$$

$$= 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ eq-g de H}_2\text{SO}_4$$

Como hay exceso de aluminio, el ácido sulfúrico reaccionará en su totalidad, de acuerdo con la ecuación:



El número de moles de hidrógeno que se obtienen es:

$$1,5 \cdot 10^{-2} \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1 \text{ eq-g H}_2}{1 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \text{ eq-g H}_2} =$$

$$= 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ moles H}_2$$

Como el hidrógeno está sometido a la presión parcial de (745 mm Hg - 17,5 mm Hg) = 727,5 mm Hg, el volumen que ocupa a 20 °C será:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{7,5 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 293 \text{ K}}{727,5 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}}} =$$

$$= \boxed{0,188 \text{ l H}_2}$$

b) Calculemos, ahora, la cantidad de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  que se obtiene:

$$1,5 \cdot 10^{-2} \text{ eq-g } \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1 \text{ eq-g } \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ eq-g } \text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}{6 \text{ eq-g } \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{360 \text{ g } \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol } \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} =$$

$$= \boxed{0,9 \text{ g } \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}$$

c) Según hemos visto en a), el aluminio se encuentra en exceso. Como inicialmente había  $2/3$  eq-g de aluminio y reaccionaron:

$$1,5 \cdot 10^{-2} \text{ eq-g } \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1 \text{ eq-g } \text{Al}}{1 \text{ eq-g } \text{H}_2\text{SO}_4} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ eq-g } \text{Al}$$

permanecerán sin reaccionar:

$$(2/3 \text{ eq-g } \text{Al} - 0,015 \text{ eq-g } \text{Al}) \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{Al}}{3 \text{ eq-g } \text{Al}} \cdot \frac{27 \text{ g } \text{Al}}{1 \text{ mol } \text{Al}} =$$

$$= \boxed{5,865 \text{ gramos de Al}}$$

8.36. (\*) *El cloruro de amonio es un subproducto del proceso Solvay, y de él se recupera amoníaco según la reacción:*



*¿Qué volumen de amoníaco gaseoso, medido en condiciones normales, se puede obtener a partir de 42,8 gramos de cloruro de amonio?*

**Solución:**

$$42,8 \text{ g } \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{NH}_4\text{Cl}}{53,5 \text{ g } \text{NH}_4\text{Cl}} \cdot \frac{2 \text{ moles } \text{NH}_3}{2 \text{ moles } \text{NH}_4\text{Cl}} \cdot \frac{22,4 \text{ l } \text{NH}_3 \text{ (c.n.)}}{1 \text{ mol } \text{NH}_3} =$$

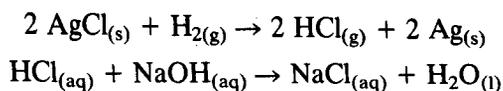
$$= \boxed{17,92 \text{ litros de } \text{NH}_3 \text{ (c.n.)}}$$

8.37. *A través de una muestra de cloruro de plata contenida en un tubo calentado al rojo se hace pasar una corriente de hidrógeno hasta reacción total. Los gases desprendidos se recogen en agua, obteniéndose una disolución que consume  $30 \text{ cm}^3$  de  $\text{NaOH}$   $0,5 \text{ N}$  para conseguir su neutralización. Calcular:*

- el volumen de hidrógeno que ha reaccionado, expresado en condiciones normales;*
- el peso de la muestra inicial de cloruro de plata.*

**Solución:**

- Las ecuaciones químicas representativas de los dos procesos que tienen lugar sucesivamente son:



Por tanto:

$$30 \text{ cm}^3 \text{ disolución NaOH} \cdot \frac{1 \text{ l disolución NaOH}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ disolución NaOH}} \cdot \frac{0,5 \text{ eq-g NaOH}}{1 \text{ l disolución NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g HCl}}{1 \text{ eq-g NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g H}_2}{1 \text{ eq-g HCl}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \text{ eq-g H}_2} \cdot \frac{22,4 \text{ l H}_2 \text{ (c.n.)}}{1 \text{ mol H}_2} = \boxed{0,168 \text{ litros de H}_2 \text{ (c.n.)}}$$

b)

$$30 \text{ cm}^3 \text{ disolución NaOH} \cdot \frac{1 \text{ l disolución NaOH}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ disolución NaOH}} \cdot \frac{0,5 \text{ eq-g NaOH}}{1 \text{ l disolución NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g HCl}}{1 \text{ eq-g NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g AgCl}}{1 \text{ eq-g HCl}} \cdot \frac{1 \text{ mol AgCl}}{1 \text{ eq-g AgCl}} \cdot \frac{143,5 \text{ g AgCl}}{1 \text{ mol AgCl}} = \boxed{2,15 \text{ gramos de AgCl}}$$

- 8.38. (\*) *Se desean obtener 5 litros de oxígeno, medidos a 15 °C y 725 mm de Hg, por descomposición del clorato de potasio en oxígeno y cloruro de potasio. ¿Qué peso de clorato de potasio comercial que contiene 96,5 % de KClO<sub>3</sub> es preciso utilizar?*

**Solución:** La descomposición del clorato de potasio se verifica según la reacción:



El número de moles de oxígeno que hay que obtener es:

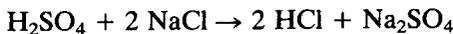
$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{725 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} \cdot 5 \text{ l}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 288 \text{ K}} = 0,202 \text{ moles de O}_2$$

La cantidad de clorato de potasio comercial que se necesita para ello es:

$$0,202 \text{ moles O}_2 \cdot \frac{2 \text{ moles KClO}_3}{3 \text{ moles O}_2} \cdot \frac{122,5 \text{ g KClO}_3}{1 \text{ mol KClO}_3} \cdot \frac{100 \text{ g clorato de potasio comercial}}{96,5 \text{ g KClO}_3} = \boxed{17,1 \text{ g de clorato de potasio comercial}}$$

- 8.39. (\*) *Calcular cuánto ácido sulfúrico del 90 % de concentración en peso es necesario utilizar para obtener 146 gramos de cloruro de hidrógeno, por reacción con sal común.*

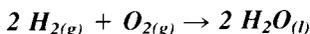
**Solución:** El ácido sulfúrico reacciona con el cloruro de sodio de acuerdo con la ecuación (1):



Por consiguiente:

$$\begin{aligned} & 146 \text{ g HCl} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ moles HCl}} \cdot \frac{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \cdot \\ & \cdot \frac{100 \text{ g de ácido sulfúrico del } 90 \%}{90 \text{ g H}_2\text{SO}_4} = \\ & = \boxed{218 \text{ gramos de ácido sulfúrico del } 90 \%} \end{aligned}$$

- 8.40 (\*) *Se hace saltar una chispa en una mezcla que contiene 4 gramos de hidrógeno y 128 gramos de oxígeno, de modo que se forme agua de acuerdo con la ecuación:*



- a) *Calcular los gramos de agua que se formarán.*  
 b) *Señalar si sobra algo de alguno de los gases y, en caso afirmativo, qué volumen ocupará en condiciones normales.*

**Solución:**

- a) Con 4 gramos de hidrógeno pueden reaccionar:

$$4 \text{ g H}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \text{ g H}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol O}_2}{2 \text{ moles H}_2} \cdot \frac{32 \text{ g O}_2}{1 \text{ mol O}_2} = 32 \text{ gramos de O}_2$$

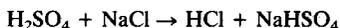
Por consiguiente, el hidrógeno reaccionará en su totalidad, y la masa de agua que se formará es:

$$4 \text{ g H}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \text{ g H}_2} \cdot \frac{2 \text{ moles H}_2\text{O}}{2 \text{ moles H}_2} \cdot \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = \boxed{36 \text{ g de H}_2\text{O}}$$

- b) Según vimos en a), sobran  $128 \text{ g O}_2 - 32 \text{ g O}_2 = 96 \text{ g de O}_2$ . El volumen que ocupa en condiciones normales es:

$$96 \text{ g O}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol O}_2}{32 \text{ g O}_2} \cdot \frac{22,4 \text{ l O}_2 \text{ (c.n.)}}{1 \text{ mol O}_2} = \boxed{67,2 \text{ litros O}_2 \text{ (c.n.)}}$$

(1) Otra reacción posible sería:



- 8.41. (\*) Calcular el volumen de cloro a 20 °C y 754 mm de Hg que puede obtenerse por acción de un exceso de ácido clorhídrico concentrado sobre 45 gramos de pirolusita de un 83,8 % de riqueza en  $MnO_2$ . La ecuación química correspondiente al proceso es:  $MnO_2 + 4 HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2 H_2O$ .

**Solución:** El número de moles de cloro que se obtienen es:

$$45 \text{ g pirolusita} \cdot \frac{83,8 \text{ g } MnO_2}{100 \text{ g pirolusita}} \cdot \frac{1 \text{ mol } MnO_2}{86,94 \text{ g } MnO_2} \cdot \frac{1 \text{ mol } Cl_2}{1 \text{ mol } MnO_2} =$$

$$= 0,434 \text{ moles de } Cl_2$$

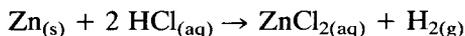
y el volumen que ocupan en las condiciones del problema:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,434 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 293 \text{ K}}{754 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}}} =$$

$$= \boxed{10,5 \text{ litros de } Cl_2}$$

- 8.42. Para determinar la riqueza de una muestra de cinc se toman 50 gramos de la misma y se tratan con  $HCl_{(aq)}$  del 35 % en peso y densidad 1,18 g/ml, consumiéndose 129 ml. Calcular el porcentaje de cinc en la muestra y la molaridad de la disolución.

**Solución:** El cinc reacciona con el ácido clorhídrico de acuerdo con la ecuación:



La cantidad de cinc que reacciona es:

$$129 \text{ ml disolución HCl} \cdot \frac{1,18 \text{ g disolución HCl}}{1 \text{ ml disolución HCl}} \cdot \frac{35 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución HCl}} \cdot$$

$$\cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,461 \text{ g HCl}} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{2 \text{ moles HCl}} \cdot \frac{65,37 \text{ g Zn}}{1 \text{ mol Zn}} = 47,76 \text{ g de Zn}$$

Por tanto, el porcentaje de cinc en la muestra será:

$$\% = \frac{47,76 \text{ g Zn}}{50 \text{ g muestra}} \cdot 100 = \boxed{95,52 \% \text{ de Zn}}$$

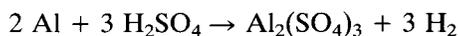
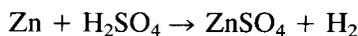
Calculemos, ahora, la molaridad de la disolución de ácido clorhídrico:

$$M = \frac{35 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,461 \text{ g HCl}} \cdot \frac{1,18 \text{ g disolución}}{1 \text{ ml disolución}} \cdot$$

$$\cdot \frac{1 \text{ 000 ml disolución}}{1 \text{ l disolución}} = 11,33 \frac{\text{moles HCl}}{\text{l disolución}} = \boxed{11,33 \text{ M}}$$

- 8.43. Una muestra de aleación de cinc y aluminio pesa 0,156 gramos. Se trata con ácido sulfúrico y se producen 114 ml de hidrógeno, medidos a 27 °C y 725 torr. Calcular la composición de la aleación y el peso de ácido sulfúrico necesario para reaccionar con el aluminio contenido en la muestra.

**Solución:** Al tratar la aleación con ácido sulfúrico se origina hidrógeno, de acuerdo con las reacciones:



El número de moles de hidrógeno obtenido es:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{725 \text{ torr} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ torr}} \cdot 0,114 \text{ l}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K}} =$$

$$= 4,421 \cdot 10^{-3} \text{ moles de H}_2$$

Si designamos por x e y, respectivamente, las cantidades de cinc y aluminio presentes en la muestra, tenemos:

$$x + y = 0,156 \text{ g} \quad [1]$$

$$x \text{ g Zn} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,37 \text{ g Zn}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol Zn}} + y \text{ g Al} \cdot \frac{1 \text{ mol Al}}{26,9815 \text{ g Al}} \cdot \frac{3 \text{ moles H}_2}{2 \text{ moles Al}} = 4,421 \cdot 10^{-3} \text{ moles de H}_2 \quad [2]$$

La resolución del sistema formado por las ecuaciones [1] y [2] conduce a: x = 0,1055 g de Zn; y = 0,0505 g de Al. Por tanto:

$$\% \text{ de Zn} = \frac{0,1055 \text{ g de Zn}}{0,156 \text{ g muestra}} \cdot 100 = \boxed{67,63 \% \text{ de Zn}}$$

$$\% \text{ de Al} = \frac{0,0505 \text{ g de Al}}{0,156 \text{ g muestra}} \cdot 100 = \boxed{32,37 \% \text{ de Al}}$$

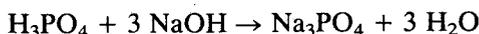
La cantidad de ácido sulfúrico necesario para reaccionar con los 0,0505 gramos de aluminio presentes en la disolución es:

$$0,0505 \text{ g Al} \cdot \frac{1 \text{ mol Al}}{27 \text{ g Al}} \cdot \frac{3 \text{ moles H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ moles Al}} \cdot \frac{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} =$$

$$= \boxed{0,275 \text{ g de H}_2\text{SO}_4}$$

- 8.44. (\*) ¿Qué peso de fosfato de sodio puede prepararse por reacción de 4,9 gramos de ácido fosfórico con 7,6 gramos de hidróxido de sodio?

**Solución:** La ecuación química representativa de la reacción entre el ácido fosfórico y el hidróxido de sodio es:



Para reaccionar con 4,9 gramos de ácido fosfórico se necesitan:

$$4,9 \text{ g H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol H}_3\text{PO}_4}{98 \text{ g H}_3\text{PO}_4} \cdot \frac{3 \text{ moles NaOH}}{1 \text{ mol H}_3\text{PO}_4} \cdot \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} =$$

$$= 6 \text{ g de NaOH}$$

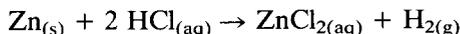
Por consiguiente, el ácido fosfórico reacciona en su totalidad y la cantidad de fosfato de sodio que se obtiene es:

$$4,9 \text{ g H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol H}_3\text{PO}_4}{98 \text{ g H}_3\text{PO}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol Na}_3\text{PO}_4}{1 \text{ mol H}_3\text{PO}_4} \cdot \frac{164 \text{ g Na}_3\text{PO}_4}{1 \text{ mol Na}_3\text{PO}_4} =$$

$$= \boxed{8,2 \text{ g de Na}_3\text{PO}_4}$$

- 8.45. *¿Qué volumen de ácido clorhídrico de riqueza 35 % en peso y densidad 1,18 g/ml debe reaccionar con cinc para liberar 10,92 gramos de hidrógeno?*

**Solución:** La reacción que tiene lugar es:



Por tanto:

$$10,92 \text{ g H}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{2,016 \text{ g H}_2} \cdot \frac{2 \text{ moles HCl}}{1 \text{ mol H}_2} \cdot \frac{36,461 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \cdot$$

$$\cdot \frac{100 \text{ g disolución HCl}}{35 \text{ g HCl}} \cdot \frac{1 \text{ ml disolución HCl}}{1,18 \text{ g disolución HCl}} =$$

$$= \boxed{956,4 \text{ ml disolución de HCl}}$$

- 8.46. *Para la obtención de azufre se ha utilizado una roca que contenía 37 % de azufre. Después de utilizar 80 toneladas de esta materia prima se han obtenido 21,5 toneladas de azufre con un 8 % de impurezas. ¿Cuál es el rendimiento y el peso de azufre no aprovechado?*

**Solución:**

$$R = \frac{21,5 \text{ t azufre}}{80 \text{ t roca}} \cdot \frac{92 \text{ t S obtenido}}{100 \text{ t azufre}} \cdot \frac{100 \text{ t roca}}{37 \text{ t S total}} =$$

$$= 0,668 = \boxed{66,8 \%}$$

La cantidad de azufre existente en las 80 toneladas de roca es:

$$80 \text{ t roca} \cdot \frac{37 \text{ t S}}{100 \text{ t roca}} = 29,6 \text{ t de S}$$

Como sólo se obtuvieron:

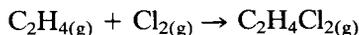
$$21,5 \text{ t azufre} \cdot \frac{92 \text{ t S}}{100 \text{ t azufre}} = 19,78 \text{ t de S}$$

el peso de azufre no aprovechado es:

$$29,6 \text{ t} - 19,78 \text{ t} = \boxed{9,82 \text{ toneladas de azufre}}$$

- 8.47. La cloración del eteno para dar 1,2-dicloroetano tiene un rendimiento del 72,4 %. ¿Qué volumen de 1,2-dicloroetano, medido a 180 °C y 1 200 mm de Hg de presión, se puede obtener a partir de 1 000 kg de cloro?

**Solución:** La ecuación química que representa la cloración del eteno es:



El número de moles de 1,2-dicloroetano que se obtiene es:

$$1\,000 \text{ kg Cl}_2 \cdot \frac{1\,000 \text{ g Cl}_2}{1 \text{ kg Cl}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{70,91 \text{ g Cl}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2}{1 \text{ mol Cl}_2} \cdot \frac{72,4}{100} = 1,021 \cdot 10^4 \text{ moles C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$$

y el volumen que ocupan a 180 °C y 1 200 mm de Hg:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{1,021 \cdot 10^4 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 453 \text{ K}}{1\,200 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}}} = 240,2 \cdot 10^3 \text{ l} = \boxed{240,2 \text{ m}^3 \text{ de 1,2-dicloroetano}}$$

- 8.48. 14 gramos de monóxido de carbono reaccionan con 35,5 gramos de cloro para dar 40 gramos de  $\text{COCl}_2$ , según el proceso:  $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$ .

Calcular el rendimiento de la reacción.

**Solución:** Las cantidades iniciales de monóxido de carbono y de cloro están en las proporciones estequiométricas adecuadas para producir  $\text{COCl}_2$ .

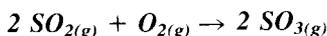
Si el rendimiento fuese del 100 %, se obtendrían:

$$14 \text{ g de CO} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}}{28 \text{ g CO}} \cdot \frac{1 \text{ mol COCl}_2}{1 \text{ mol CO}} \cdot \frac{99 \text{ g COCl}_2}{1 \text{ mol COCl}_2} = 49,5 \text{ g de COCl}_2$$

Como sólo se obtienen 40 g, el rendimiento es:

$$R = \frac{40 \text{ g}}{49,5 \text{ g}} \cdot 100 = \boxed{80,8 \%}$$

- 8.49. El dióxido de azufre se oxida catalíticamente a trióxido de azufre según la reacción:



Calcular las masas de dióxido de azufre y de oxígeno necesarias para obtener 100 litros de trióxido de azufre, medidos en condiciones normales.

**Solución:**

$$100 \text{ l SO}_3 \text{ (c.n.)} \cdot \frac{1 \text{ mol SO}_3}{22,4 \text{ l SO}_3 \text{ (c.n.)}} \cdot \frac{2 \text{ moles SO}_2}{2 \text{ moles SO}_3} \cdot \frac{64 \text{ g SO}_2}{1 \text{ mol SO}_2} =$$

$$= \boxed{285,7 \text{ g de SO}_2}$$

$$100 \text{ l SO}_3 \text{ (c.n.)} \cdot \frac{1 \text{ mol SO}_3}{22,4 \text{ l SO}_3 \text{ (c.n.)}} \cdot \frac{1 \text{ mol SO}_2}{2 \text{ moles SO}_3} \cdot \frac{32 \text{ g O}_2}{1 \text{ mol O}_2} =$$

$$= \boxed{71,4 \text{ g de O}_2}$$

- 8.50. En la síntesis del amoníaco:  $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{NH}_{3(g)}$  se hacen reaccionar 10 gramos de nitrógeno con 1 gramo de hidrógeno. Calcular el rendimiento de la reacción, si se obtienen 2,12 gramos de amoníaco.

**Solución:** Si el rendimiento fuese del 100 %, a partir de 1 gramo de hidrógeno, que es el reactivo que se encuentra en defecto, se obtendrían:

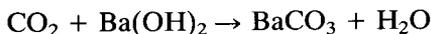
$$1 \text{ g H}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \text{ g H}_2} \cdot \frac{2 \text{ moles NH}_3}{3 \text{ moles H}_2} \cdot \frac{17 \text{ g NH}_3}{1 \text{ mol NH}_3} = 5,67 \text{ gramos de NH}_3$$

Como sólo se obtienen 2,12 gramos, el rendimiento es:

$$R = \frac{2,12 \text{ g}}{5,67 \text{ g}} \cdot 100 = \boxed{37,4 \%}$$

- 8.51. Al pasar 100 litros de aire a 20 °C y 740 mm de Hg a través de una disolución de hidróxido de bario, se forman 0,296 gramos de carbonato de bario. Calcular el tanto por ciento en volumen de dióxido de carbono existente en el aire.

**Solución:** El CO<sub>2</sub> del aire reacciona con el hidróxido de bario, formándose carbonato de bario:



El número de moles de CO<sub>2</sub> necesarios para formar 0,296 gramos de carbonato de bario es:

$$0,296 \text{ g BaCO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol BaCO}_3}{197,34 \text{ g BaCO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol BaCO}_3} =$$

$$= 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ moles de CO}_2$$

los cuales ocupan un volumen, a 20 °C y 740 mm de Hg, de:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{1,5 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 293 \text{ K}}{740 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}}} =$$

$$= 0,037 \text{ litros CO}_2$$

Por consiguiente, el tanto por ciento en volumen de CO<sub>2</sub> en el aire será:

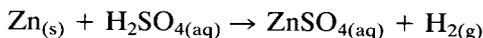
$$\frac{0,037 \text{ l CO}_2}{100 \text{ l aire}} \cdot 100 = \boxed{0,037 \%}$$

8.52. 10 gramos de un mineral que tiene un 60 % de cinc se hacen reaccionar con una disolución de ácido sulfúrico del 96 % y densidad 1 823 kg/m<sup>3</sup>. Calcular:

- la cantidad de sulfato de cinc producido;
- el volumen de hidrógeno obtenido, si las condiciones del laboratorio son 25 °C y 740 mm de Hg de presión;
- el volumen de la disolución de ácido sulfúrico necesario para la reacción.
- Repita los apartados anteriores para el caso en que el rendimiento de la reacción no fuera del 100 %, como se considera allí, sino del 75 %.

**Solución:**

- a) La reacción que tiene lugar es:



Por tanto:

$$10 \text{ g mineral} \cdot \frac{60 \text{ g Zn}}{100 \text{ g mineral}} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,37 \text{ g Zn}} \cdot \frac{1 \text{ mol ZnSO}_4}{1 \text{ mol Zn}} \cdot \frac{161,43 \text{ g ZnSO}_4}{1 \text{ mol ZnSO}_4} = \boxed{14,8 \text{ g ZnSO}_4}$$

- b) El número de moles de hidrógeno que se obtiene es:

$$10 \text{ g mineral} \cdot \frac{60 \text{ g Zn}}{100 \text{ g mineral}} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,37 \text{ g Zn}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol Zn}} =$$

$$= 0,0918 \text{ moles H}_2$$

y el volumen que ocupa en las condiciones del laboratorio:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,0918 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K}}{740 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}}} = \boxed{2,3 \text{ litros H}_2}$$

- c) Calculemos, ahora, el volumen de disolución de ácido sulfúrico necesario para la reacción:

$$\begin{aligned}
 & 10 \text{ g mineral} \cdot \frac{60 \text{ g Zn}}{100 \text{ g mineral}} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,37 \text{ g Zn}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol Zn}} \cdot \\
 & \quad \cdot \frac{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{100 \text{ g disolución H}_2\text{SO}_4}{96 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \cdot \\
 & \quad \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ disolución H}_2\text{SO}_4}{1,823 \text{ g disolución H}_2\text{SO}_4} = \boxed{5,14 \text{ cm}^3 \text{ disolución de H}_2\text{SO}_4}
 \end{aligned}$$

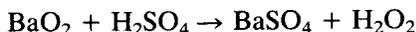
- d) En el caso de que el rendimiento sea del 75 %:

$$14,8 \text{ ZnSO}_4 \cdot \frac{75}{100} = \boxed{11,1 \text{ g de ZnSO}_4}$$

$$2,3 \text{ l de H}_2 \cdot \frac{75}{100} = \boxed{1,73 \text{ litros de H}_2}$$

- 8.53. El ácido sulfúrico con el peróxido de bario forma sulfato de bario y agua oxigenada. ¿Qué cantidad de disolución 4 N de ácido sulfúrico, de densidad 1,2 g/cm<sup>3</sup>, debemos emplear para obtener 50 gramos de peróxido de hidrógeno, siendo el rendimiento de la reacción del 95 %?

**Solución:** El ácido sulfúrico y el peróxido de bario reaccionan según:



Por tanto:

$$\begin{aligned}
 & 50 \text{ g H}_2\text{O}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}_2}{34 \text{ g H}_2\text{O}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{O}_2} \cdot \frac{2 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \cdot \\
 & \quad \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{4 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ 000 cm}^3 \text{ disolución}}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{1,2 \text{ g disolución}}{1 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \\
 & \quad \cdot \frac{100}{95} = \boxed{928,8 \text{ g disolución ácido sulfúrico}}
 \end{aligned}$$

- 8.54. Se tienen dos toneladas de caliza. Calcular el número de kilogramos de óxido de calcio que se pueden obtener si la riqueza de la caliza es del 95 % en CaCO<sub>3</sub> y el rendimiento en el proceso de calcinación es del 75 %.

**Solución:** La ecuación química representativa de la calcinación de la caliza es:



Por consiguiente:

$$\begin{aligned}
 & 2 \text{ toneladas caliza} \cdot \frac{10^6 \text{ g caliza}}{1 \text{ tonelada caliza}} \cdot \frac{95 \text{ g CaCO}_3}{100 \text{ g caliza}} \cdot \\
 & \cdot \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{100 \text{ g CaCO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol CaO}}{1 \text{ mol CaCO}_3} \cdot \frac{56 \text{ g CaO}}{1 \text{ mol CaO}} \cdot \frac{1 \text{ kg CaO}}{1000 \text{ g CaO}} \cdot \\
 & \cdot \frac{75}{100} = \boxed{798 \text{ kg de CaO}}
 \end{aligned}$$

- 8.55. Calcular la pureza de una muestra de sulfuro de hierro (II), sabiendo que al tratar 0,5 gramos de la misma con ácido clorhídrico se desprenden 100 cm<sup>3</sup> de sulfuro de hidrógeno, medidos a 27 ° C y 760 mm de Hg.

**Solución:** El ácido clorhídrico reacciona con el sulfuro de hierro (II) según:



El número de moles de sulfuro de hierro que se obtienen es:

$$\begin{aligned}
 n &= \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{760 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} \cdot 0,1 \text{ l}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K}} = \\
 &= 4,065 \cdot 10^{-3} \text{ moles H}_2\text{S}
 \end{aligned}$$

necesitándose, para ello:

$$4,065 \cdot 10^{-3} \text{ moles H}_2\text{S} \cdot \frac{1 \text{ mol FeS}}{1 \text{ mol H}_2\text{S}} \cdot \frac{87,91 \text{ g FeS}}{1 \text{ mol FeS}} = 0,357 \text{ g FeS}$$

Por consiguiente, la pureza de la muestra de sulfuro de hierro (II) será:

$$\frac{0,357 \text{ g FeS}}{0,5 \text{ g muestra}} \cdot 100 = \boxed{71,4 \%}$$

- 8.56. El ácido clorhídrico puede prepararse por reacción entre la sal común y el ácido sulfúrico ( $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$ ). Calcular el peso de disolución de ácido sulfúrico del 90 % necesario para obtener 1 tonelada de disolución de ácido clorhídrico del 42 %.

**Solución:**

$$\begin{aligned}
 & 1 \text{ tonelada disolución HCl} \cdot \frac{10^6 \text{ g disolución HCl}}{1 \text{ t disolución HCl}} \cdot \\
 & \cdot \frac{42 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución HCl}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol HCl}} \cdot
 \end{aligned}$$

$$\frac{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{100 \text{ g disolución H}_2\text{SO}_4}{90 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ t disolución H}_2\text{SO}_4}{10^6 \text{ g disolución H}_2\text{SO}_4} = \boxed{1,25 \text{ toneladas de disolución de H}_2\text{SO}_4}$$

8.57. ¿Qué cantidad de aluminio se podrá obtener a partir de 1 tonelada de bauxita ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) del 60 % de riqueza?

**Solución:**

$$1 \text{ t bauxita} \cdot \frac{10^6 \text{ g bauxita}}{1 \text{ ton bauxita}} \cdot \frac{60 \text{ g Al}_2\text{O}_3}{100 \text{ g bauxita}} \cdot \frac{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3}{102 \text{ g Al}_2\text{O}_3} \cdot \frac{2 \text{ moles Al}}{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3} \cdot \frac{27 \text{ g Al}}{1 \text{ mol Al}} \cdot \frac{1 \text{ t Al}}{10^6 \text{ g Al}} = \boxed{0,318 \text{ toneladas de Al}}$$

8.58. Se tuestan 2 toneladas de pirita, del 87 % de riqueza en  $\text{FeS}_2$ , según la reacción:



**Calcular:**

- la masa de dióxido de azufre obtenido y su volumen, medido en condiciones normales;
- la masa de sesquióxido de hierro formado;
- el volumen de oxígeno, medido en condiciones normales, necesario para la tostación.

**Solución:**

a)

$$2 \text{ t pirita} \cdot \frac{10^6 \text{ g pirita}}{1 \text{ t pirita}} \cdot \frac{87 \text{ g FeS}_2}{100 \text{ g pirita}} \cdot \frac{1 \text{ mol FeS}_2}{119,975 \text{ g FeS}_2} \cdot \frac{8 \text{ moles SO}_2}{4 \text{ moles FeS}_2} \cdot \frac{64,064 \text{ g SO}_2}{1 \text{ mol SO}_2} \cdot \frac{1 \text{ t SO}_2}{10^6 \text{ g SO}_2} =$$

$$= \boxed{1,86 \text{ toneladas de SO}_2}$$

$$2 \text{ t pirita} \cdot \frac{10^6 \text{ g pirita}}{1 \text{ t pirita}} \cdot \frac{87 \text{ g FeS}_2}{100 \text{ g pirita}} \cdot \frac{1 \text{ mol FeS}_2}{119,975 \text{ g FeS}_2} \cdot \frac{8 \text{ moles SO}_2}{4 \text{ moles FeS}_2} \cdot \frac{22,414 \text{ l SO}_2 \text{ (c.n.)}}{1 \text{ mol SO}_2} = 6,50 \cdot 10^5 \text{ l de SO}_2 \text{ (c.n.)} =$$

$$= \boxed{650 \text{ m}^3 \text{ de SO}_2 \text{ (c.n.)}}$$

b)

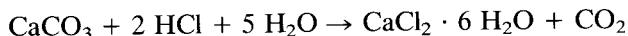
$$\begin{aligned}
 & 2 \text{ t pirita} \cdot \frac{10^6 \text{ g pirita}}{1 \text{ t pirita}} \cdot \frac{87 \text{ g FeS}_2}{100 \text{ g pirita}} \cdot \frac{1 \text{ mol FeS}_2}{119,975 \text{ g FeS}_2} \cdot \\
 & \cdot \frac{2 \text{ moles Fe}_2\text{O}_3}{4 \text{ moles FeS}_2} \cdot \frac{159,69 \text{ g Fe}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3} \cdot \frac{1 \text{ t Fe}_2\text{O}_3}{10^6 \text{ g Fe}_2\text{O}_3} = \\
 & = \boxed{1,16 \text{ toneladas de Fe}_2\text{O}_3}
 \end{aligned}$$

c)

$$\begin{aligned}
 & 2 \text{ t pirita} \cdot \frac{10^6 \text{ g pirita}}{1 \text{ t pirita}} \cdot \frac{87 \text{ g FeS}_2}{100 \text{ g pirita}} \cdot \frac{1 \text{ mol FeS}_2}{119,975 \text{ g FeS}_2} \cdot \\
 & \cdot \frac{11 \text{ moles O}_2}{4 \text{ moles FeS}_2} \cdot \frac{22,414 \text{ l O}_2 \text{ (c.n.)}}{1 \text{ mol O}_2} \cdot \frac{1 \text{ m}^3 \text{ O}_2 \text{ (c.n.)}}{1000 \text{ l O}_2 \text{ (c.n.)}} = \\
 & = \boxed{894 \text{ m}^3 \text{ de O}_2 \text{ (c.n.)}}
 \end{aligned}$$

8.59. ¿Qué cantidades de carbonato de calcio y de disolución de ácido clorhídrico al 20 % son necesarias para obtener 50 gramos de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ ?

**Solución:** El carbonato de calcio y el ácido clorhídrico reaccionan según:



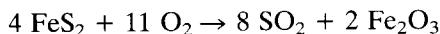
Por tanto:

$$\begin{aligned}
 & 50 \text{ g CaCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol CaCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}}{219 \text{ g CaCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{1 \text{ mol CaCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}} \cdot \\
 & \cdot \frac{100 \text{ g CaCO}_3}{1 \text{ mol CaCO}_3} = \boxed{22,83 \text{ gramos de CaCO}_3}
 \end{aligned}$$

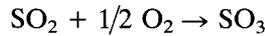
$$\begin{aligned}
 & 50 \text{ g CaCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol CaCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}}{219 \text{ g CaCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}} \cdot \frac{2 \text{ moles HCl}}{1 \text{ mol CaCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}} \cdot \\
 & \cdot \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \cdot \frac{100 \text{ g disolución HCl}}{20 \text{ g HCl}} = \boxed{83,3 \text{ g disolución de HCl}}
 \end{aligned}$$

8.60. A partir de 9 350 kg de pirita,  $\text{FeS}_2$ , se obtienen 9,071  $\text{m}^3$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  del 90 % y densidad 1 814,4  $\text{kg}/\text{m}^3$ . ¿Cuánto oxígeno se necesita para tostar la pirita? ¿Cuál es el rendimiento de la operación?

**Solución:** La reacción de tostación de la pirita es:



y las de obtención posterior del ácido sulfúrico:



Todas estas ecuaciones ponen de manifiesto que, a partir de 1 mol de  $\text{FeS}_2$ , se obtienen dos moles de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

La cantidad de oxígeno necesario para tostar la pirita es:

$$9\,350 \text{ kg FeS}_2 \cdot \frac{1\,000 \text{ g FeS}_2}{1 \text{ kg FeS}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol FeS}_2}{119,975 \text{ g FeS}_2} \cdot \frac{11 \text{ moles O}_2}{4 \text{ moles FeS}_2} \cdot \frac{32 \text{ g O}_2}{1 \text{ mol O}_2} \cdot \frac{1 \text{ kg O}_2}{1\,000 \text{ g O}_2} = \boxed{6\,858 \text{ kg de O}_2}$$

La cantidad de pirita necesaria para obtener los  $9,071 \text{ m}^3$  de disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es:

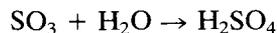
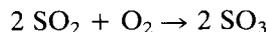
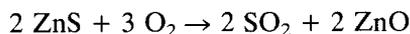
$$9,071 \text{ m}^3 \text{ disolución H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1\,814,4 \text{ kg disolución H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ m}^3 \text{ disolución H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1\,000 \text{ g disolución H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ kg disolución H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{90 \text{ g de H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g disolución H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol FeS}_2}{2 \text{ moles H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{119,975 \text{ g FeS}_2}{1 \text{ mol FeS}_2} \cdot \frac{1 \text{ kg FeS}_2}{1\,000 \text{ g FeS}_2} = 9\,067 \text{ kg de FeS}_2$$

Por tanto, el rendimiento de la operación será:

$$R = \frac{9\,067 \text{ kg}}{9\,350 \text{ kg}} \cdot 100 = \boxed{96,97 \%}$$

- 8.61. *Calcular la cantidad de blenda con 67,2 % de ZnS que hace falta para obtener 1 tonelada de ácido sulfúrico del 89,6 %, sabiendo que la pérdida de  $\text{SO}_2$  en la oxidación es del 60 %.*

**Solución:** Las ecuaciones químicas representativas de los procesos industriales que tienen lugar son:

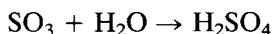
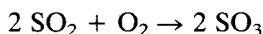
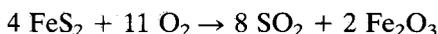


El que haya una pérdida en la oxidación del 60 % quiere decir que por cada 100 moles de  $\text{SO}_2$  presentes inicialmente se obtienen 40 moles de  $\text{SO}_3$ . Por tanto:

$$\begin{aligned}
 & 1 \text{ tonelada disolución } \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{10^6 \text{ g disolución } \text{H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ t disolución } \text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \\
 & \cdot \frac{89,6 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g disolución } \text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{SO}_3}{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \\
 & \cdot \frac{100 \text{ moles } \text{SO}_2}{40 \text{ moles } \text{SO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{ZnS}}{1 \text{ mol } \text{SO}_2} \cdot \frac{97,434 \text{ g } \text{ZnS}}{1 \text{ mol } \text{ZnS}} \cdot \frac{100 \text{ g blenda}}{67,2 \text{ g } \text{ZnS}} \cdot \\
 & \cdot \frac{1 \text{ t blenda}}{10^6 \text{ g blenda}} = \boxed{3,3 \text{ toneladas de blenda}}
 \end{aligned}$$

- 8.62. *Calcular la cantidad de ácido sulfúrico que se puede obtener a partir de 1 tonelada de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) de una riqueza del 80 %, sabiendo que el rendimiento global de todas las reacciones es del 75 %.*

**Solución:** Las reacciones sucesivas que conducen a la obtención de ácido sulfúrico a partir de la pirita son:

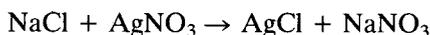


Por lo tanto:

$$\begin{aligned}
 & 1 \text{ t pirita} \cdot \frac{10^6 \text{ g pirita}}{1 \text{ t pirita}} \cdot \frac{80 \text{ g } \text{FeS}_2}{100 \text{ g pirita}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{FeS}_2}{119,975 \text{ g } \text{FeS}_2} \cdot \\
 & \cdot \frac{2 \text{ moles } \text{H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol } \text{FeS}_2} \cdot \frac{75}{100} \cdot \frac{98,08 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ kg } \text{H}_2\text{SO}_4}{1000 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4} = \\
 & = \boxed{981 \text{ kg de } \text{H}_2\text{SO}_4}
 \end{aligned}$$

- 8.63. (\*) *Una mezcla de cloruro y bromuro de sodio pesa 0,756 gramos. Por precipitación con nitrato de plata se obtienen 1,617 gramos de una mezcla de cloruro y bromuro de plata. Determinar la composición de la mezcla inicial.*

**Solución:** Las reacciones de precipitación que tienen lugar son:



Designemos por  $x$  e  $y$ , respectivamente, las cantidades de cloruro y bromuro de sodio presentes en la mezcla.

A partir de los  $x$  gramos de cloruro de sodio se obtienen:

$$x \text{ g NaCl} \cdot \frac{1 \text{ mol NaCl}}{58,44 \text{ g NaCl}} \cdot \frac{1 \text{ mol AgCl}}{1 \text{ mol NaCl}} \cdot \frac{143,32 \text{ g AgCl}}{1 \text{ mol AgCl}} =$$

$$= 2,452 \cdot x \text{ g de AgCl}$$

y a partir de los  $y$  gramos de bromuro de sodio:

$$y \text{ g NaBr} \cdot \frac{1 \text{ mol NaBr}}{102,9 \text{ g NaBr}} \cdot \frac{1 \text{ mol AgBr}}{1 \text{ mol NaBr}} \cdot \frac{187,78 \text{ g AgBr}}{1 \text{ mol AgBr}} =$$

$$= 1,825 \cdot y \text{ g AgBr}$$

De acuerdo con el enunciado del problema, podemos plantear el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\left. \begin{aligned} x + y &= 0,756 \\ 2,452 \cdot x + 1,825 \cdot y &= 1,617 \end{aligned} \right\}$$

que, resuelto, conduce a:

$$x = 0,378 \text{ g NaCl}; \quad y = 0,378 \text{ g NaBr}$$

Por tanto, la composición porcentual de la mezcla inicial es:

$$\% \text{ de NaCl} = \frac{0,378 \text{ g}}{0,756 \text{ g}} \cdot 100 = \boxed{50 \% \text{ de NaCl}}$$

$$\% \text{ de NaBr} = \frac{0,378 \text{ g}}{0,756 \text{ g}} \cdot 100 = \boxed{50 \% \text{ de NaBr}}$$

- 8.64. (\*) *1,25 gramos de una mezcla de carbonato de calcio y óxido de calcio se calienta a temperatura elevada, de forma que todo el carbonato de calcio se descomponga según la reacción:*



*El volumen de dióxido de carbono que se desprende, medido a 25 °C y 720 mm de Hg, es 0,15 litros. ¿Cuál es la composición porcentual de la mezcla inicial?*

**Solución:** El número de moles de dióxido de carbono que se desprenden es:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{720 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} \cdot 0,15 \text{ l}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K}} =$$

$$= 5,8154 \cdot 10^{-3} \text{ moles CO}_2$$

que corresponden a una cantidad de carbonato de calcio descompuesto de:

$$5,8154 \cdot 10^{-3} \text{ moles CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{100 \text{ g CaCO}_3}{1 \text{ mol CaCO}_3} = 0,58154 \text{ g CaCO}_3$$

Por tanto, la composición porcentual de la mezcla es:

$$\% \text{ CaCO}_3 = \frac{0,58154 \text{ g}}{1,25 \text{ g}} \cdot 100 = \boxed{46,52 \% \text{ de CaCO}_3}$$

$$\% \text{ CaO} = \frac{(1,25 - 0,58154) \text{ g}}{1,25 \text{ g}} \cdot 100 = \boxed{53,48 \% \text{ de CaO}}$$

8.65. Una mezcla contiene 80 % de carbonato de calcio y 20 % de sulfato de bario. Se toman 40,0 gramos de mezcla y se tratan con ácido clorhídrico en exceso, hasta reacción total. El gas desprendido se recoge en un recipiente de 20,0 litros a 25 °C. Calcular:

- la cantidad de gas desprendido expresada en gramos;
- la presión final en el interior del recipiente.

**Solución:**

- El ácido clorhídrico reacciona tan sólo con el carbonato de calcio:



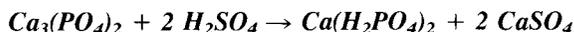
La cantidad de CO<sub>2</sub> que se obtiene será:

$$40,0 \text{ g mezcla} \cdot \frac{80 \text{ g CaCO}_3}{100 \text{ g mezcla}} \cdot \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{100 \text{ g CaCO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol CaCO}_3} \cdot \frac{44 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} = \boxed{14,08 \text{ gramos de CO}_2}$$

- Para hallar la presión final en el interior del recipiente no tenemos más que aplicar la ecuación de Clapeyron:  $P \cdot V = \frac{a \cdot R \cdot T}{M}$ . Resulta:

$$P = \frac{a \cdot R \cdot T}{M \cdot V} = \frac{14,08 \text{ g} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K}}{44 \text{ g/mol} \cdot 20,0 \text{ l}} = \boxed{0,39 \text{ atm}}$$

8.66. Al reaccionar el fosfato de calcio con el ácido sulfúrico se obtiene una mezcla de sustancias, conocida con el nombre de «superfosfato de cal», y que se utiliza como fertilizante para las plantas:



Considerando que el ácido sulfúrico empleado en la reacción anterior se obtiene a partir de una pirita con un 65 % de FeS<sub>2</sub> y que el rendimiento global de todo el proceso es del 75 %, calcular la cantidad de pirita necesaria para fabricar 500 toneladas de superfosfato de cal.

**Solución:** Según hemos visto en problemas anteriores, para obtener 2 moles de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es necesario, teóricamente, partir de 1 mol de  $\text{FeS}_2$ .

Por consiguiente:

$$\begin{aligned}
 & 500 \text{ t superfosfato de cal} \cdot \frac{10^6 \text{ g superfosfato de cal}}{1 \text{ t superfosfato de cal}} \cdot \\
 & \frac{1 \text{ «mol» superfosfato de cal}}{506 \text{ g superfosfato de cal}} \cdot \frac{2 \text{ moles de } \text{H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ «mol» superfosfato de cal}} \cdot \\
 & \frac{1 \text{ mol } \text{FeS}_2}{2 \text{ moles } \text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{119,975 \text{ g } \text{FeS}_2}{1 \text{ mol } \text{FeS}_2} \cdot \frac{100 \text{ g pirita}}{65 \text{ g } \text{FeS}_2} \cdot \\
 & \frac{1 \text{ t pirita}}{10^6 \text{ g pirita}} \cdot \frac{100}{75} = \boxed{243 \text{ toneladas de pirita}}
 \end{aligned}$$

8.67. Se desea conocer la pureza de una caliza mineral y, para ello, se disuelven 0,750 gramos de ella en 50  $\text{cm}^3$  de  $\text{HCl}$  0,15 M. El exceso de ácido añadido consume en su valoración 4,85  $\text{cm}^3$  de  $\text{NaOH}$  0,125 M. ¿Cuál es el porcentaje de carbonato de calcio que contiene la muestra?

**Solución:** El ácido clorhídrico disuelve a la caliza de acuerdo con la reacción:



El número de equivalentes de  $\text{HCl}$  que añadimos es:

$$\begin{aligned}
 & 50 \text{ cm}^3 \text{ disolución } \text{HCl} \cdot \frac{1 \text{ l disolución } \text{HCl}}{1 \text{ 000 cm}^3 \text{ disolución } \text{HCl}} \cdot \frac{0,15 \text{ moles } \text{HCl}}{1 \text{ l disolución } \text{HCl}} \cdot \\
 & \frac{1 \text{ eq-g } \text{HCl}}{1 \text{ mol } \text{HCl}} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ eq-g } \text{HCl}
 \end{aligned}$$

de los cuales quedan en exceso al final:

$$\begin{aligned}
 & 4,85 \text{ cm}^3 \text{ disolución } \text{NaOH} \cdot \frac{1 \text{ l disolución } \text{NaOH}}{1 \text{ 000 cm}^3 \text{ disolución } \text{NaOH}} \cdot \\
 & \frac{0,125 \text{ moles } \text{NaOH}}{1 \text{ l disolución } \text{NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g } \text{NaOH}}{1 \text{ mol } \text{NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g } \text{HCl}}{1 \text{ eq-g } \text{NaOH}} = \\
 & = 6,0625 \cdot 10^{-4} \text{ eq-g } \text{HCl}
 \end{aligned}$$

Por tanto, el número de equivalentes-gramo de  $\text{HCl}$  que reaccionaron con la caliza es:

$$7,5 \cdot 10^{-3} \text{ eq-g } \text{HCl} - 6,0625 \cdot 10^{-4} \text{ eq-g } \text{HCl} = 6,89375 \cdot 10^{-3} \text{ eq-g } \text{HCl}$$

La cantidad de carbonato de calcio que reaccionó será:

$$6,89375 \cdot 10^{-3} \text{ eq-g HCl} \cdot \frac{1 \text{ eq-g CaCO}_3}{1 \text{ eq-g HCl}} \cdot \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{2 \text{ eq-g CaCO}_3} \cdot \frac{100 \text{ g CaCO}_3}{1 \text{ mol CaCO}_3} = 0,3447 \text{ g de CaCO}_3$$

Por consiguiente, el porcentaje de carbonato de calcio que contiene la muestra es:

$$\frac{0,3447 \text{ g CaCO}_3}{0,750 \text{ g caliza}} \cdot 100 = \boxed{45,96 \% \text{ de CaCO}_3}$$

- 8.68. Se tuestan 5 kg de pirita de un 80 % de riqueza. El dióxido de azufre producido se convierte en ácido sulfúrico y se diluye con agua hasta obtener una disolución 2,5 N. Calcular el volumen de disolución 2,5 N de ácido sulfúrico que se obtiene.

**Solución:** Tengamos en cuenta, conforme se ha visto en ejercicios anteriores, que 1 mol de FeS<sub>2</sub> conduce teóricamente a la formación de 2 moles de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. De acuerdo con ello:

$$5 \text{ kg pirita} \cdot \frac{1 \text{ 000 g pirita}}{1 \text{ kg pirita}} \cdot \frac{80 \text{ g FeS}_2}{100 \text{ g pirita}} \cdot \frac{1 \text{ mol FeS}_2}{119,975 \text{ g FeS}_2} \cdot \frac{2 \text{ moles H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol FeS}_2} \cdot \frac{2 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ l disolución H}_2\text{SO}_4}{2,5 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4} = \boxed{53,3 \text{ litros de disolución de H}_2\text{SO}_4}$$

- 8.69. Al transformar en oxígeno el ozono de una muestra de aire ozonizado, la presión pasa de 750 mm a 780 mm de Hg, a presión y temperatura constante. Hallar la proporción de ozono en aquella muestra de aire.

**Solución:** El número de moles gaseosos iniciales es:

$$n_o = \frac{P_o \cdot V}{R \cdot T} = \frac{750 \cdot V}{760 \cdot R \cdot T} = \frac{75 \cdot V}{76 \cdot R \cdot T}$$

y el de finales:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{780 \cdot V}{760 \cdot R \cdot T} = \frac{78 \cdot V}{76 \cdot R \cdot T}$$

Por lo tanto, en la reacción: 2 O<sub>3</sub> → 3 O<sub>2</sub> se produce una variación en el número de moles gaseosos de:

$$\Delta n = n - n_o = \frac{780 \cdot V}{760 \cdot R \cdot T} - \frac{750 \cdot V}{760 \cdot R \cdot T} = \frac{3 \cdot V}{76 \cdot R \cdot T}$$

En la transformación del ozono en oxígeno, por cada 2 moles de ozono se produce una variación de 1 mol en el número total de los existentes. Por tanto, el número total de moles de ozono en la muestra inicial de aire es:

$$\frac{6 \cdot V}{76 \cdot R \cdot T}$$

y la fracción de moles de ozono en el aire:

$$\frac{\frac{6 \cdot V}{76 \cdot R \cdot T}}{\frac{75 \cdot V}{76 \cdot R \cdot T}} = \frac{6}{75} = 0,08 = \boxed{8 \%}$$

- 8.70. *Se tiene una mezcla de butano, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, y propano, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, cuya composición en peso es de 88 % de butano y 12 % de propano. ¿Cuál será la composición volumétrica de dicha mezcla en estado gaseoso? ¿Cuántos m<sup>3</sup> de vapor de agua, medidos a 200 °C de temperatura y 1 atmósfera de presión, se formarán en la combustión completa de 10 kg de dicha mezcla de hidrocarburos?*

**Solución:** En 100 gramos de mezcla (88 gramos de C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> y 12 gramos de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) existen:

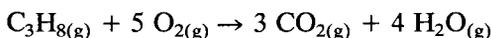
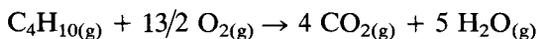
$$\begin{aligned} 88 \text{ g C}_4\text{H}_{10} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{58 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{22,414 \text{ l C}_4\text{H}_{10} \text{ (c.n.)}}{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}} &= \\ &= 1,51724 \cdot 22,414 \text{ litros de C}_4\text{H}_{10} \text{ (c.n.)} \\ 12 \text{ g C}_3\text{H}_8 \cdot \frac{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8}{44 \text{ g C}_3\text{H}_8} \cdot \frac{22,414 \text{ l C}_3\text{H}_8 \text{ (c.n.)}}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} &= \\ &= 0,27273 \cdot 22,414 \text{ litros de C}_3\text{H}_8 \text{ (c.n.)} \end{aligned}$$

Por consiguiente, la composición volumétrica de la mezcla será:

$$\begin{aligned} \% \text{ C}_4\text{H}_{10} &= \frac{1,51724 \cdot 22,414 \text{ l de C}_4\text{H}_{10}}{1,51724 \cdot 22,414 \text{ l de C}_4\text{H}_{10} + 0,27273 \cdot 22,414 \text{ l de C}_3\text{H}_8} \\ \cdot 100 &= \frac{1,51724}{1,51724 + 0,27273} \cdot 100 = \boxed{84,76 \% \text{ de C}_4\text{H}_{10}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ C}_3\text{H}_8 &= \frac{0,27273 \cdot 22,414 \text{ l de C}_3\text{H}_8}{1,51724 \cdot 22,414 \text{ l de C}_4\text{H}_{10} + 0,27273 \cdot 22,414 \text{ l de C}_3\text{H}_8} \\ \cdot 100 &= \frac{0,27273}{1,51724 + 0,27273} \cdot 100 = \boxed{15,24 \% \text{ de C}_3\text{H}_8} \end{aligned}$$

Las reacciones de combustión completa del butano y del propano son:



Por tanto, el número de moles de vapor de agua que se obtienen en la combustión de 10 kg de la mezcla es:

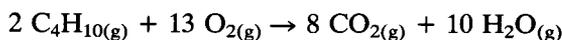
$$\begin{aligned}
 & 10 \text{ kg mezcla} \cdot \frac{1\,000 \text{ g mezcla}}{1 \text{ kg mezcla}} \cdot \frac{88 \text{ g C}_4\text{H}_{10}}{100 \text{ g mezcla}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{58 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} \cdot \\
 & \quad \cdot \frac{5 \text{ moles H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}} + 10 \text{ kg mezcla} \cdot \frac{1\,000 \text{ g mezcla}}{1 \text{ kg mezcla}} \cdot \\
 & \quad \cdot \frac{12 \text{ g C}_3\text{H}_8}{100 \text{ g mezcla}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8}{44 \text{ g C}_3\text{H}_8} \cdot \frac{4 \text{ moles H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} = 867,71 \text{ moles de H}_2\text{O}
 \end{aligned}$$

y el volumen que ocupan a 1 atmósfera de presión y 200 °C de temperatura:

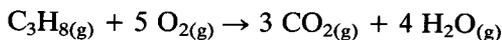
$$\begin{aligned}
 V &= \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{867,71 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 473 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = \\
 &= 33\,655 \text{ l de vapor de agua} = \boxed{33,655 \text{ m}^3 \text{ de vapor de agua}}
 \end{aligned}$$

- 8.71. *Al quemar butano y propano se origina dióxido de carbono y agua. En una experiencia de laboratorio se quemaron completamente 16 gramos de una mezcla de propano-butano y, al enfriar el vapor de agua obtenido, se observó que a la temperatura de 4 °C ocupaba un volumen de 25,2 cm<sup>3</sup>. ¿Cómo estaba constituida la mezcla?*

**Solución:** La reacción de combustión del butano es:



y la del propano:



Si llamamos  $x$  e  $y$ , respectivamente, al número de gramos iniciales de butano y de propano, se cumplirá que:

$$x + y = 16 \quad [1]$$

La cantidad de agua que originarán los  $x$  gramos de butano será:

$$\begin{aligned}
 & x \text{ g C}_4\text{H}_{10} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{58 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{10 \text{ moles H}_2\text{O}}{2 \text{ moles C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = \\
 & = \frac{180 \cdot x}{116} \text{ g H}_2\text{O}
 \end{aligned}$$

y la que originan los  $y$  gramos de propano:

$$y \text{ g C}_3\text{H}_8 \cdot \frac{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8}{44 \text{ g C}_3\text{H}_8} \cdot \frac{4 \text{ moles H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} \cdot \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = \frac{72 \cdot y}{44} \text{ g H}_2\text{O}$$

Por tanto:

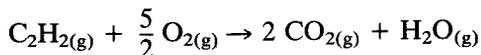
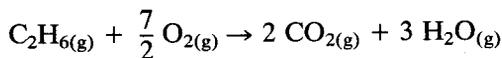
$$\frac{180 \cdot x}{116} + \frac{72 \cdot y}{44} = 25,2 \quad [2]$$

Resolviendo el sistema formado por las ecuaciones [1] y [2], se tiene:

$x = 11,6 \text{ gramos de } C_4H_{10}$
$y = 4,4 \text{ gramos de } C_3H_8$

8.72. *Para quemar completamente una mezcla equimolecular de etano,  $C_2H_6$ , y acetileno,  $C_2H_2$ , han sido necesarios 240 ml de oxígeno, medidos en condiciones normales. ¿Qué pesos de ambos gases existían en la mezcla primitiva?*

**Solución:** Las reacciones de combustión del etano y del acetileno son, respectivamente:



Designemos por  $x$  el número de moles de cada gas existentes en la mezcla. Para su combustión completa se requieren:

$$\begin{aligned} x \text{ moles } C_2H_6 \cdot \frac{7/2 \text{ moles } O_2}{1 \text{ mol } C_2H_6} + x \text{ moles } C_2H_2 \cdot \frac{5/2 \text{ moles } O_2}{1 \text{ mol } C_2H_2} &= \\ &= 6 \cdot x \text{ moles de } O_2 \end{aligned}$$

los cuales, en condiciones normales, ocupan un volumen de 240 ml = 0,24 l.

Por consiguiente:

$$6 \cdot x \text{ moles } O_2 \cdot \frac{22,4 \text{ l } O_2}{1 \text{ mol } O_2} = 0,24 \text{ l } O_2$$

de donde:

$$x = 1,7857 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

por lo que los pesos de etano y acetileno existentes en la mezcla primitiva serán:

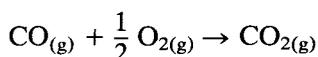
$$\begin{aligned} 1,7857 \cdot 10^{-3} \text{ moles } C_2H_6 \cdot \frac{30 \text{ g } C_2H_6}{1 \text{ mol } C_2H_6} &= 53,57 \cdot 10^{-3} \text{ g de } C_2H_6 = \\ &= \boxed{53,57 \text{ mg de } C_2H_6} \end{aligned}$$

$$1,7857 \cdot 10^{-3} \text{ moles } C_2H_2 \cdot \frac{26 \text{ g } C_2H_2}{1 \text{ mol } C_2H_2} = 46,43 \cdot 10^{-3} \text{ g de } C_2H_2 =$$

$$= \boxed{46,43 \text{ mg de } C_2H_2}$$

- 8.73. Una mezcla de monóxido de carbono y oxígeno ocupa un volumen de  $200 \text{ cm}^3$ . Después de inflamada, el volumen de la mezcla resultante de dióxido de carbono y oxígeno es de  $170 \text{ cm}^3$ . Calcular los volúmenes de monóxido de carbono y oxígeno que existían en la mezcla primitiva.

**Solución:** Cuando el monóxido de carbono arde con el oxígeno se forma dióxido de carbono:



Designemos por  $x$  e  $y$ , respectivamente, los volúmenes de monóxido de carbono y oxígeno en la mezcla original. Se cumple que:

$$x + y = 200 \text{ cm}^3 \quad [1]$$

Por otra parte, teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción antes citada, se ve que los  $x \text{ cm}^3$  de monóxido de carbono reaccionan con  $x/2 \text{ cm}^3$  de oxígeno, con lo que, al final, el volumen de oxígeno residual será:

$$\left( y - \frac{x}{2} \right) \text{ cm}^3$$

existiendo en la mezcla  $x \text{ cm}^3$  de  $CO_2$  provenientes de los  $x \text{ cm}^3$  de  $CO$  de la mezcla inicial. Por tanto, al final tendremos:

$$x + y - \frac{x}{2} = 170 \text{ cm}^3 \quad [2]$$

La resolución del sistema formado por las ecuaciones [1] y [2] conduce a:

$$\boxed{\begin{array}{l} x = 60 \text{ cm}^3 \text{ de } CO \\ y = 140 \text{ cm}^3 \text{ de } O_2 \end{array}}$$

- 8.74. (\*) Se mezclan  $25 \text{ cm}^3$  de aire con  $25 \text{ cm}^3$  de hidrógeno. Después de la combustión, el volumen de la mezcla de hidrógeno y nitrógeno resultante, medido en las mismas condiciones iniciales, es de  $34,25 \text{ cm}^3$ . Calcular la composición volumétrica del aire.

**Solución:** Designemos por  $x$  e  $y$ , respectivamente, los  $\text{cm}^3$  de nitrógeno y oxígeno existentes en los  $25 \text{ cm}^3$  de aire. Se cumplirá que:

$$x + y = 25 \text{ cm}^3 \quad [1]$$

En la combustión completa de  $y \text{ cm}^3$  de oxígeno se emplean  $2y \text{ cm}^3$  de hidrógeno, con lo que, al final, quedarán sin reaccionar  $(25 - 2y) \text{ cm}^3$  de hidrógeno. Tenemos, por tanto:

$$x + 25 - 2y = 34,25 \text{ cm}^3 \quad [2]$$

Resolviendo el sistema formado por las ecuaciones [1] y [2], se obtiene:  $x = 19,75 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ ;  $y = 5,25 \text{ cm}^3 \text{ O}_2$ .

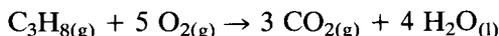
Por consiguiente, la composición volumétrica del aire será:

$$\% \text{ N}_2 = \frac{19,75 \text{ cm}^3 \text{ N}_2}{25 \text{ cm}^3 \text{ aire}} \cdot 100 = \boxed{79 \% \text{ de N}_2}$$

$$\% \text{ O}_2 = \frac{5,25 \text{ cm}^3 \text{ O}_2}{25 \text{ cm}^3 \text{ aire}} \cdot 100 = \boxed{21 \% \text{ de O}_2}$$

8.75. *Se tiene una mezcla de propano y oxígeno al 50 % en volumen. Se produce la combustión de ambos mediante una chispa eléctrica, y a los gases originados se les extrae totalmente el agua, haciéndolos pasar a través de un desecador. ¿Cuál es la composición volumétrica de los gases resultantes?*

**Solución:** Supongamos que en la mezcla inicial existen  $x \text{ cm}^3$  de propano y  $x \text{ cm}^3$  de oxígeno, los cuales reaccionan de acuerdo con la ecuación:



Los  $x \text{ cm}^3$  de oxígeno hacen arder  $\frac{x}{5} \text{ cm}^3$  de propano, produciendo  $\frac{3x}{5} \text{ cm}^3$  de dióxido de carbono. Por tanto, al final de la reacción tendremos:

$$x - \frac{x}{5} = \frac{4x}{5} \text{ cm}^3 \text{ de C}_3\text{H}_8$$

$$\frac{3x}{5} \text{ cm}^3 \text{ de CO}_2$$

siendo la composición volumétrica de la mezcla resultante:

$$\% \text{ de C}_3\text{H}_8 = \frac{\frac{4x}{5}}{\frac{4x}{5} + \frac{3x}{5}} \cdot 100 = \boxed{57,14 \% \text{ de C}_3\text{H}_8}$$

$$\% \text{ de CO}_2 = \frac{\frac{3x}{5}}{\frac{4x}{5} + \frac{3x}{5}} \cdot 100 = \boxed{42,86 \% \text{ de CO}_2}$$

- 8.76. A presión normal y a 25 °C se mezclan 3 gramos de hidrógeno y 12 gramos de oxígeno. ¿Qué volumen ocupará la mezcla? Se hace reaccionar y la temperatura y la presión vuelven a ser las originales. ¿Cuál es el gas residual y qué volumen ocupará?

**Solución:** El volumen de la mezcla se puede calcular fácilmente aplicando la ecuación de estado de los gases perfectos:

$$V = \frac{\Sigma n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{(n_1 + n_2) \cdot R \cdot T}{P} =$$

$$= \frac{\left( 3 \text{ g H}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \text{ g H}_2} + 12 \text{ g O}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol O}_2}{32 \text{ g O}_2} \right)}{1 \text{ atm}}$$

$$\cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K} = \boxed{45,82 \text{ litros de mezcla}}$$

Al comienzo tenemos:

$$3 \text{ g H}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \text{ g H}_2} = 1,5 \text{ moles de H}_2$$

$$12 \text{ g O}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol O}_2}{32 \text{ g O}_2} = 0,375 \text{ moles de O}_2$$

Al reaccionar el hidrógeno con el oxígeno según:  $2 \text{ H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}$ , lo hacen en la proporción de 1 mol de oxígeno por cada 2 de hidrógeno. Por consiguiente, con los 0,375 moles de oxígeno reaccionarán 0,75 moles de hidrógeno, quedando sin reaccionar  $(1,5 - 0,75)$  moles de  $\text{H}_2 = 0,75$  moles de  $\text{H}_2$ , que, a 1 atm de presión y 25 °C de temperatura, ocupan un volumen de:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,75 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = \boxed{18,33 \text{ litros H}_2}$$

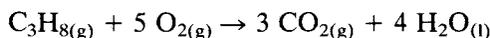
- 8.77. En un depósito de 50 litros, que contiene aire en condiciones normales, se introducen 0,5 gramos de propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) y, al hacer saltar la chispa, se produce su combustión. Calcular el porcentaje en volumen de la mezcla gaseosa que queda en el depósito, una vez terminada la reacción. (La composición volumétrica del aire es 21 % de  $\text{O}_2$  y 79 % de  $\text{N}_2$ ). El agua, al final, se encuentra en estado líquido.

**Solución:** Inicialmente tenemos en el depósito:

$$50 \text{ l aire} \cdot \frac{21 \text{ l O}_2}{100 \text{ l aire}} = 10,5 \text{ litros de O}_2$$

$$50 \text{ l aire} \cdot \frac{79 \text{ l N}_2}{100 \text{ l aire}} = 39,5 \text{ litros de N}_2$$

e introducimos 0,5 gramos de propano que reaccionan con parte del oxígeno de acuerdo con la reacción:



El volumen de oxígeno, en condiciones normales, consumido en la reacción, será:

$$0,5 \text{ g C}_3\text{H}_8 \cdot \frac{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8}{44 \text{ g C}_3\text{H}_8} \cdot \frac{5 \text{ moles O}_2}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} \cdot \frac{22,4 \text{ l O}_2 \text{ (c.n.)}}{1 \text{ mol O}_2} =$$

$$= 1,273 \text{ l O}_2 \text{ (c.n.)}$$

quedando al final sin reaccionar:  $10,5 \text{ l} - 1,273 \text{ l} = 9,227 \text{ l O}_2 \text{ (c.n.)}$ .

En esta reacción se forman:

$$0,5 \text{ g C}_3\text{H}_8 \cdot \frac{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8}{44 \text{ g C}_3\text{H}_8} \cdot \frac{3 \text{ moles CO}_2}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} \cdot \frac{22,4 \text{ l CO}_2 \text{ (c.n.)}}{1 \text{ mol CO}_2} =$$

$$= 0,764 \text{ l CO}_2 \text{ (c.n.)}$$

Por tanto, tendremos al final:

$$\left. \begin{array}{l} 39,5 \text{ litros N}_2 \\ 9,227 \text{ litros O}_2 \\ 0,764 \text{ litros CO}_2 \end{array} \right\} V_{\text{total}} = 49,49 \text{ litros}$$

con lo que el porcentaje en volumen de la mezcla gaseosa que queda en el depósito será:

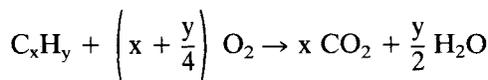
$$\% \text{ N}_2 = \frac{39,5 \text{ l N}_2}{49,49 \text{ l mezcla}} \cdot 100 = \boxed{79,8 \% \text{ de N}_2}$$

$$\% \text{ O}_2 = \frac{9,227 \text{ l O}_2}{49,49 \text{ l mezcla}} \cdot 100 = \boxed{18,6 \% \text{ de O}_2}$$

$$\% \text{ CO}_2 = \frac{0,764 \text{ l CO}_2}{49,49 \text{ l mezcla}} \cdot 100 = \boxed{1,5 \% \text{ de CO}_2}$$

- 8.78. *Se hace estallar una mezcla gaseosa formada por 9 cm<sup>3</sup> de un hidrocarburo gaseoso desconocido y 41 cm<sup>3</sup> de oxígeno. El gas residual que queda, formado por CO<sub>2</sub> y oxígeno, ocupa un volumen de 32 cm<sup>3</sup>; y, al hacerlo pasar a través de una disolución de KOH para absorber el CO<sub>2</sub>, el volumen se reduce a 14 cm<sup>3</sup>. Hallar la fórmula del hidrocarburo.*

**Solución:** La ecuación correspondiente a la combustión del hidrocarburo C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> es:



de la cual se deducen las relaciones entre los volúmenes del hidrocarburo, del oxígeno y del dióxido de carbono.

El enunciado del problema nos da los siguientes datos:

$$\text{Volumen de } C_xH_y = 9 \text{ cm}^3$$

$$\text{Volumen de } O_2 \text{ consumido} = 41 \text{ cm}^3 - 14 \text{ cm}^3 = 27 \text{ cm}^3$$

$$\text{Volumen de } CO_2 \text{ formado} = 32 \text{ cm}^3 - 14 \text{ cm}^3 = 18 \text{ cm}^3$$

Por consiguiente:

$$9 \text{ cm}^3 C_xH_y \cdot \frac{x \text{ cm}^3 CO_2}{1 \text{ cm}^3 C_xH_y} = 18 \text{ cm}^3 CO_2; \quad x = 2$$

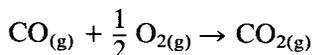
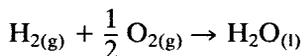
$$9 \text{ cm}^3 C_xH_y \cdot \frac{\left(x + \frac{y}{4}\right) \text{ cm}^3 O_2}{1 \text{ cm}^3 C_xH_y} = 27 \text{ cm}^3 O_2 \quad ; \quad x + \frac{y}{4} = 3$$

Como  $x = 2$ , resulta:  $2 + \frac{y}{4} = 3 \quad ; \quad y = 4$

**La fórmula del hidrocarburo es  $C_2H_4$**

8.79. *Al hacer estallar 500 cm<sup>3</sup> de una mezcla de hidrógeno, monóxido de carbono y oxígeno, el volumen se reduce a 225 cm<sup>3</sup>, y al pasar este gas residual por una disolución de KOH para absorber el dióxido de carbono, queda un volumen de 125 cm<sup>3</sup> de oxígeno. Hallar la composición de aquella mezcla.*

**Solución:** Designemos por  $x$ ,  $y$ ,  $z$  los volúmenes de hidrógeno, monóxido de carbono y oxígeno en la mezcla. Las reacciones de combustión de los dos primeros gases son:



Según los datos del enunciado del problema, tenemos que:

$$x + y + z = 500 \text{ cm}^3 \quad [1]$$

Como los  $y \text{ cm}^3$  de CO producen  $y \text{ cm}^3$  de  $CO_2$ , y el volumen de este gas, al final, es:  $225 \text{ cm}^3 - 125 \text{ cm}^3 = 100 \text{ cm}^3$ , resulta:

$$y = 100 \text{ cm}^3 \quad [2]$$

Por otra parte, para quemar  $x \text{ cm}^3$  de  $H_2$  e  $y \text{ cm}^3$  de CO se necesitan  $\left(\frac{x}{2} + \frac{y}{2}\right) \text{ cm}^3$  de  $O_2$ , que serán iguales a los  $z \text{ cm}^3$  existentes al comienzo menos los  $125 \text{ cm}^3$  restantes al final. Por tanto:

$$\left(\frac{x}{2} + \frac{y}{2}\right) \text{ cm}^3 = (z - 125) \text{ cm}^3 \quad [3]$$

La resolución del sistema formado por las ecuaciones [1], [2] y [3] conduce a:

$x = 150 \text{ cm}^3 \text{ de H}_2$ $y = 100 \text{ cm}^3 \text{ de CO}$ $z = 250 \text{ cm}^3 \text{ de O}_2$
--

- 8.80. *Se hace estallar una mezcla de hidrógeno y oxígeno. Tras condensarse el vapor de agua formado y pasar el oxígeno residual a las mismas condiciones de presión y temperatura, el volumen gaseoso final es de 1/4 parte del primitivo. Hallar la composición volumétrica de la mezcla inicial.*

**Solución:** Designemos por  $x$  e  $y$ , respectivamente, los volúmenes de hidrógeno y oxígeno contenidos en la mezcla inicial. Al estallar la mezcla, arden los  $x \text{ cm}^3$  de hidrógeno con  $x/2 \text{ cm}^3$  de oxígeno, quedando al final  $(y - x/2) \text{ cm}^3$  de oxígeno residual que equivalen a la cuarta parte del volumen primitivo:  $1/4 (x + y)$ . Por tanto:

$$y - \frac{x}{2} = \frac{1}{4} \cdot (x + y)$$

Simplificando esta ecuación se obtiene  $x = y$ , lo que nos permite asegurar que la composición volumétrica de la mezcla inicial es:

$50 \% \text{ de H}_2 \text{ y } 50 \% \text{ de O}_2$
--

- 8.81. *Se dispone de una mezcla gaseosa de hidrógeno y aire, tal que al combinarse todo el oxígeno con parte del hidrógeno la mezcla gaseosa de hidrógeno y nitrógeno resultante está en la proporción molar de 3 a 1. Hallar la composición volumétrica de la mezcla gaseosa original.*

**Solución:** Designemos por  $V$  el volumen total de la mezcla, de manera que si  $x$  e  $y$  son los volúmenes de hidrógeno y aire, respectivamente, contenidos en el volumen  $V$ , se cumplirá:

$$x + y = V \quad [1]$$

Considerando al aire compuesto en volumen por 21 % de  $\text{O}_2$  y 79 % de  $\text{N}_2$ , en el volumen  $V$  de la mezcla habrá un volumen  $0,21 \cdot y$  de oxígeno y  $0,79 \cdot y$  de nitrógeno. Como el oxígeno se combina con doble volumen de hidrógeno para formar agua líquida, el volumen de hidrógeno que reacciona es  $0,42 \cdot y$ , quedando sin reaccionar  $x - 0,42 \cdot y$ , volumen que ha de ser triple que el de nitrógeno. Por consiguiente:

$$x - 0,42 \cdot y = 2,37 y \quad [2]$$

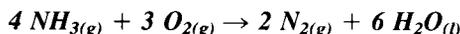
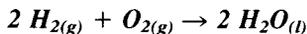
La resolución del sistema formado por las ecuaciones [1] y [2] conduce a:

$$x = 0,736 V \quad ; \quad y = 0,264 V$$

Por tanto, la composición de la mezcla será:

<b>73,6 % de H<sub>2</sub> ; 26,4 % de aire</b>
---

8.82. Tenemos 200 cm<sup>3</sup> de una mezcla gaseosa de hidrógeno y amoníaco a la que se añaden 200 cm<sup>3</sup> de oxígeno. Tras reaccionar la mezcla:



y volver los gases a las condiciones primitivas, queda un residuo de 140 cm<sup>3</sup>, constituido por una mezcla de oxígeno y nitrógeno. Hallar la composición volumétrica de la mezcla inicial.

**Solución:** Designando por x e y, respectivamente, los volúmenes de hidrógeno y amoníaco contenidos en 200 cm<sup>3</sup> de la mezcla, resulta:

Volumen inicial de H<sub>2</sub> = x

Volumen inicial de NH<sub>3</sub> = y

Volumen inicial de O<sub>2</sub> = 200 cm<sup>3</sup>

$$\text{Volumen de oxígeno que reacciona} = x \text{ cm}^3 \text{ O}_2 \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ O}_2}{2 \text{ cm}^3 \text{ H}_2} +$$

$$+ y \text{ cm}^3 \text{ NH}_3 \cdot \frac{3 \text{ cm}^3 \text{ O}_2}{4 \text{ cm}^3 \text{ NH}_3} = \left( \frac{x}{2} + \frac{3y}{4} \right) \text{ cm}^3$$

$$\text{Volumen de oxígeno sobrante} = \left( 200 - \frac{x}{2} - \frac{3}{4}y \right) \text{ cm}^3$$

$$\text{Volumen de N}_2 \text{ formado} = y \text{ cm}^3 \text{ NH}_3 \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ N}_2}{2 \text{ cm}^3 \text{ NH}_3} = \frac{y}{2} \text{ cm}^3$$

Tenemos, por consiguiente:

$$\left. \begin{aligned} x + y &= 200 \\ 200 - \frac{x}{2} - \frac{3}{4}y + \frac{y}{2} &= 140 \end{aligned} \right\}$$

sistema de ecuaciones que, resuelto, nos conduce a:

$$x = 40 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \quad ; \quad y = 160 \text{ cm}^3 \text{ NH}_3$$

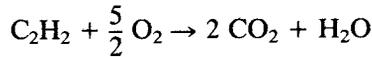
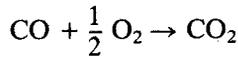
Luego, la composición de la mezcla gaseosa es:

$$\% \text{ H}_2 = \frac{40 \text{ cm}^3 \text{ H}_2}{200 \text{ cm}^3 \text{ mezcla}} \cdot 100 = \boxed{20 \% \text{ de H}_2}$$

$$\% \text{ NH}_3 = \frac{160 \text{ cm}^3 \text{ NH}_3}{200 \text{ cm}^3 \text{ mezcla}} \cdot 100 = \boxed{80 \% \text{ de NH}_3}$$

8.83. Se añaden  $200 \text{ cm}^3$  de oxígeno a una mezcla de monóxido de carbono y acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ). Tras producirse la explosión de la mezcla y volver los gases residuales a las mismas condiciones primitivas, queda un volumen de  $210 \text{ cm}^3$ , de los que  $70 \text{ cm}^3$  son de oxígeno. Hallar el volumen de la mezcla primitiva y su composición volumétrica porcentual.

**Solución:** Las reacciones de combustión del monóxido de carbono y del acetileno son, respectivamente:



Si designamos por  $x$  e  $y$ , respectivamente, los volúmenes de  $\text{CO}$  y  $\text{C}_2\text{H}_2$ , teniendo en cuenta los datos del problema, resulta:

$$\text{Volumen de } \text{CO}_2 \text{ formado} = x \text{ cm}^3 \text{ CO} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2}{1 \text{ cm}^3 \text{ CO}} + y \text{ cm}^3 \text{ C}_2\text{H}_2 \cdot$$

$$\cdot \frac{2 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2}{1 \text{ cm}^2 \text{ C}_2\text{H}_2} = 210 \text{ cm}^3 - 70 \text{ cm}^3 = 140 \text{ cm}^3$$

$$\text{Volumen de } \text{O}_2 \text{ reaccionante} = x \text{ cm}^3 \text{ CO} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ O}_2}{2 \text{ cm}^2 \text{ CO}} + y \text{ cm}^3 \text{ C}_2\text{H}_2 \cdot$$

$$\cdot \frac{5 \text{ cm}^3 \text{ O}_2}{2 \text{ cm}^3 \text{ C}_2\text{H}_2} = 200 \text{ cm}^3 - 70 \text{ cm}^3 = 130 \text{ cm}^3$$

Tenemos, pues, el sistema de ecuaciones:

$$\left. \begin{aligned} x + 2y &= 140 \\ \frac{x}{2} + \frac{5}{2}y &= 130 \end{aligned} \right\}$$

cuya resolución conduce a:  $x = 60 \text{ cm}^3$  de  $\text{CO}$ ;  $y = 40 \text{ cm}^3$  de  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Por lo tanto, el volumen de la mezcla que fue utilizado es:

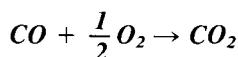
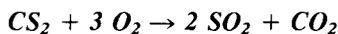
$$V = 60 \text{ cm}^3 + 40 \text{ cm}^3 = \boxed{100 \text{ cm}^3}$$

y su composición volumétrica porcentual:

$$\% \text{ CO} = \frac{60 \text{ cm}^3 \text{ de CO}}{100 \text{ cm}^3 \text{ mezcla}} \cdot 100 = \boxed{60 \% \text{ de CO}}$$

$$\% \text{ C}_2\text{H}_2 = \frac{40 \text{ cm}^3 \text{ C}_2\text{H}_2}{100 \text{ cm}^3 \text{ mezcla}} \cdot 100 = \boxed{40 \% \text{ de C}_2\text{H}_2}$$

8.84. A  $50 \text{ cm}^3$  de una mezcla gaseosa de sulfuro de carbono y monóxido de carbono se agregan  $77,5 \text{ cm}^3$  de oxígeno. Tras estallar la mezcla, con lo que se producen las reacciones:



queda un volumen de  $100 \text{ cm}^3$ . Calcular la composición volumétrica porcentual de la mezcla primitiva y de la mezcla resultante final.

**Solución:** Si designamos por  $x$  e  $y$ , respectivamente, los volúmenes de  $\text{CS}_2$  y  $\text{CO}$  presentes en los  $50 \text{ cm}^3$  de la mezcla gaseosa primitiva, teniendo en cuenta los datos del problema, resulta:

$$x + y = 50 \text{ cm}^3 \quad [1]$$

$$\text{Volumen de } \text{SO}_2 \text{ formado} = x \text{ cm}^3 \text{CS}_2 \cdot \frac{2 \text{ cm}^3 \text{SO}_2}{1 \text{ cm}^3 \text{CS}_2} = 2x \text{ cm}^3$$

$$\text{Volumen de } \text{CO}_2 \text{ formado} =$$

$$= x \text{ cm}^3 \text{CS}_2 \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{CO}_2}{1 \text{ cm}^3 \text{CS}_2} + y \text{ cm}^3 \text{CO} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{CO}_2}{1 \text{ cm}^3 \text{CO}} = (x + y) \text{ cm}^3$$

$$\text{Volumen de } \text{O}_2 \text{ reaccionante} =$$

$$= x \text{ cm}^3 \text{CS}_2 \cdot \frac{3 \text{ cm}^3 \text{O}_2}{1 \text{ cm}^3 \text{CS}_2} + y \text{ cm}^3 \text{CO} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{O}_2}{2 \text{ cm}^3 \text{CO}} = \left( 3x + \frac{y}{2} \right) \text{ cm}^3$$

$$\begin{aligned} \text{Volumen de } \text{O}_2 \text{ sobrante} &= 77,5 \text{ cm}^3 - \left( 3x + \frac{y}{2} \right) \text{ cm}^3 = \\ &= \left( 77,5 - 3x - \frac{y}{2} \right) \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

Volumen total de gases resultantes:

$$2x + x + y + 77,5 - 3x - \frac{y}{2} = 100 \text{ cm}^3 \quad [2]$$

La resolución del sistema formado por las ecuaciones [1] y [2] conduce a:  $x = 5 \text{ cm}^3$  de  $\text{CS}_2$ ;  $y = 45 \text{ cm}^3$  de  $\text{CO}$ .

Por lo tanto, la composición volumétrica porcentual de la mezcla gaseosa primitiva será:

$$\% \text{ de CS}_2 = \frac{5 \text{ cm}^3 \text{ de CS}_2}{50 \text{ cm}^3 \text{ de mezcla}} \cdot 100 = \boxed{10 \% \text{ de CS}_2}$$

$$\% \text{ de CO} = \frac{45 \text{ cm}^3 \text{ de CO}}{50 \text{ cm}^3 \text{ de mezcla}} \cdot 100 = \boxed{90 \% \text{ de CO}}$$

El volumen de SO<sub>2</sub> formado es:  $V_{\text{SO}_2} = 2x = 2 \cdot 5 \text{ cm}^3 = 10 \text{ cm}^3$  de SO<sub>2</sub>; el de CO<sub>2</sub>,  $V_{\text{CO}_2} = x + y = 5 \text{ cm}^3 + 45 \text{ cm}^3 = 50 \text{ cm}^3$  de CO<sub>2</sub>, y el de O<sub>2</sub> sobrante,  $V_{\text{O}_2} = 77,5 - 3x - y/2 = 77,5 - 3 \cdot 5 - 45/2 = 40 \text{ cm}^3$  O<sub>2</sub>.

Por lo tanto, la composición volumétrica porcentual de la mezcla resultante será:

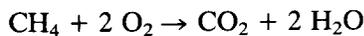
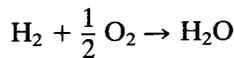
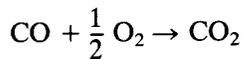
$$\% \text{ de SO}_2 = \frac{10 \text{ cm}^3 \text{ SO}_2}{100 \text{ cm}^3 \text{ mezcla}} \cdot 100 = \boxed{10 \% \text{ de SO}_2}$$

$$\% \text{ de CO}_2 = \frac{50 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2}{100 \text{ cm}^3 \text{ mezcla}} \cdot 100 = \boxed{50 \% \text{ de CO}_2}$$

$$\% \text{ de O}_2 = \frac{40 \text{ cm}^3 \text{ O}_2}{100 \text{ cm}^3 \text{ mezcla}} \cdot 100 = \boxed{40 \% \text{ de O}_2}$$

- 8.85. *Se agregan 29 cm<sup>3</sup> de oxígeno a 25 cm<sup>3</sup> de una mezcla de monóxido de carbono, hidrógeno y metano. Tras producirse las correspondientes reacciones de combustión, resultan al final 17,5 cm<sup>3</sup> de dióxido de carbono y 7,5 cm<sup>3</sup> de oxígeno. Hallar la composición volumétrica porcentual de la mezcla combustible.*

**Solución:** Las reacciones de combustión del monóxido de carbono, del hidrógeno y del metano son, respectivamente:



Designemos por  $x$ ,  $y$ ,  $z$  los volúmenes de monóxido de carbono, hidrógeno y metano, respectivamente, contenidos en 25 cm<sup>3</sup> de la mezcla. Según los datos del enunciado del problema, tenemos que:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Volumen inicial de monóxido de carbono} = x \\ \text{Volumen inicial de hidrógeno} = y \\ \text{Volumen inicial de metano} = z \end{array} \right\} x + y + z = 25 \text{ cm}^3 \quad [1]$$

$$\begin{array}{l} \text{Volumen inicial de oxígeno} = 29 \text{ cm}^3 \\ \text{Volumen de oxígeno sobrante} = 7,5 \text{ cm}^3 \end{array}$$

$$\begin{aligned} \text{Volumen de oxígeno reaccionante} &= x \text{ cm}^3 \text{ de CO} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ O}_2}{2 \text{ cm}^3 \text{ CO}} + \\ &+ y \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ O}_2}{2 \text{ cm}^3 \text{ H}_2} + z \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \cdot \frac{2 \text{ cm}^3 \text{ O}_2}{1 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4} = \\ &= 29 \text{ cm}^3 - 7,5 \text{ cm}^3 = 21,5 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

o sea:

$$\frac{x}{2} + \frac{y}{2} + 2z = 21,5 \text{ cm}^3 \quad [2]$$

Volumen de CO<sub>2</sub> formado =

$$= x \text{ cm}^3 \text{ CO} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2}{1 \text{ cm}^3 \text{ CO}} + z \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2}{1 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4} = 17,5 \text{ cm}^3$$

o sea:

$$x + z = 17,5 \text{ cm}^3 \quad [3]$$

Resolviendo el sistema formado por las ecuaciones [1], [2] y [3], se obtiene:

$$x = 11,5 \text{ cm}^3 \text{ de CO}; y = 7,5 \text{ cm}^3 \text{ de H}_2; z = 6 \text{ cm}^3 \text{ de CH}_4$$

La composición volumétrica porcentual de la mezcla inicial será, por tanto:

$$\% \text{ de CO} = \frac{11,5 \text{ cm}^3 \text{ CO}}{25 \text{ cm}^3 \text{ mezcla}} \cdot 100 = \boxed{46 \% \text{ de CO}}$$

$$\% \text{ de H}_2 = \frac{7,5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2}{25 \text{ cm}^3 \text{ mezcla}} \cdot 100 = \boxed{30 \% \text{ de H}_2}$$

$$\% \text{ de CH}_4 = \frac{6 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4}{25 \text{ cm}^3 \text{ mezcla}} \cdot 100 = \boxed{24 \% \text{ de CH}_4}$$

# 9. TERMOQUÍMICA

## FORMULARIO-RESUMEN

### PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

$$\Delta U = q + W$$

( $\Delta U$  = variación de energía interna;  $q$  = calor;  $W$  = trabajo mecánico).

Criterio de signos	Calor		Trabajo	
	Absorbido	Desprendido	Realizado por el sistema	Realizado contra el sistema
Criterio termodinámico	+	-	+	-
Criterio de la IUPAC	+	-	-	+

Entalpía:

$$H = U + PV$$

Calores de reacción:

$$q_p = \Delta H$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot RT$$

$$q_v = \Delta U$$

$$q_p = q_v + \Delta n \cdot RT$$

Ecuaciones termoquímicas:

Si  $\Delta H < 0$ , la reacción es exotérmica  
Si  $\Delta H > 0$ , la reacción es endotérmica

$$\Delta H_R^\circ = \sum \Delta H_{f(\text{productos})}^\circ - \sum \Delta H_{f(\text{reactivos})}^\circ = \sum n_p \cdot \Delta H_{f,p}^\circ - \sum n_r \cdot \Delta H_{f,r}^\circ$$

$\Delta H_{f,p}^\circ$  = entalpías normales de formación de los productos

$\Delta H_{f,r}^\circ$  = entalpías normales de formación de los reactivos

$$\Delta H^\circ = \sum \text{energía enlaces rotos} - \sum \text{energía enlaces formados}$$

## SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

**Entropía:**

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} > \frac{q_{\text{irrev}}}{T} ; (\Delta S)_{\text{sistema aislado}} > 0$$

**Para una reacción:**

$$\Delta S_{\text{R}}^{\circ} = \sum S_{\text{(productos)}}^{\circ} - \sum S_{\text{(reactivos)}}^{\circ} = \sum n_{\text{p}} \cdot S_{\text{p}}^{\circ} - \sum n_{\text{r}} \cdot S_{\text{r}}^{\circ}$$

**Para un sistema cerrado:**

$$(\Delta S)_{\text{sistema cerrado}} + (\Delta S)_{\text{alrededores}} > 0$$

**Energía de Gibbs o entalpía libre:**

$$G = H - TS$$

- Si  $\Delta G < 0$ , el proceso es espontáneo.
- Si  $\Delta G = 0$ , el sistema se encuentra en equilibrio.
- Si  $\Delta G > 0$ , es la transformación inversa la que se realiza de una forma espontánea.

$\Delta H$	$\Delta S$	Espontaneidad de la reacción
$< 0$	$> 0$	Siempre
$< 0$	$< 0$	A temperatura suficientemente baja
$> 0$	$> 0$	Si la temperatura es suficientemente elevada
$> 0$	$< 0$	Nunca

**Influencia de la temperatura en la espontaneidad de una reacción:**

- A temperaturas bajas, como  $T \cdot \Delta S \ll H$  y  $\Delta G \rightarrow \Delta H$ , las reacciones exotérmicas serán espontáneas y las endotérmicas no.
- A temperaturas altas,  $T \cdot \Delta S \gg H$  y  $\Delta G \rightarrow -T \cdot \Delta S$ , por lo que serán espontáneas las reacciones que acarreen un aumento del desorden.

**Entalpía libre normal de formación:**

Para una reacción:

$$\Delta G_{\text{R}}^{\circ} = \sum \Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{productos}) - \sum \Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{reactivos}) = \sum n_{\text{p}} \cdot \Delta G_{\text{f,p}}^{\circ} - \sum n_{\text{r}} \cdot \Delta G_{\text{f,r}}^{\circ}$$

**Variación de la energía de Gibbs con la presión:**

$$G_{\text{T,P}} = G^{\circ} + RT \cdot \ln P$$

## 9. TERMOQUÍMICA

- 9.1. *¿Cuáles de las siguientes magnitudes son funciones de estado: a) trabajo; b) temperatura; c) energía interna; d) entropía; e) calor; f) volumen?*

**Solución:** Son funciones de estado la temperatura, la energía interna, la entropía y el volumen.

- 9.2. *Se comunica a un sistema una cantidad de calor de 800 calorías y el sistema realiza un trabajo de 2 kJ. ¿Cuál es la variación que experimenta su energía interna?*

**Solución:** Como:

$$q = 800 \text{ cal} \cdot \frac{4,1855 \text{ J}}{1 \text{ cal}} = 3\,348,4 \text{ J}$$

$$W = -2\,000 \text{ J}$$

resulta:

$$\Delta U = q + W = 3\,348,4 \text{ J} + (-2\,000 \text{ J}) = 1\,348,4 \text{ J}$$

**La energía interna del sistema aumenta en 1 348,4 J.**

- 9.3. *Hallar la variación de energía interna de un gas que:*

- a) *absorbe 150 J de calor y hace un trabajo de 100 J;*  
b) *desprende 300 J y hace un trabajo de 0,15 kJ.*

**Solución:**

- a) En este caso, según el criterio de la IUPAC:

$$q = 150 \text{ J} \quad ; \quad W = -100 \text{ J}$$

$$\text{Por tanto: } \Delta U = q + W = 150 \text{ J} + (-100 \text{ J}) = 50 \text{ J.}$$

**La energía interna del sistema aumenta en 50 J.**

- b) Como:  $q = -300 \text{ J}$  y  $W = -0,15 \text{ kJ} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = -150 \text{ J}$ , resulta:

$$\Delta U = q + W = -300 \text{ J} + (-150 \text{ J}) = -450 \text{ J}$$

**La energía interna del sistema disminuye en 450 J.**

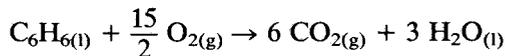
- 9.4. Al quemar 2,35 gramos de benceno,  $C_6H_6$ , en una bomba calorimétrica a volumen constante se desprenden, a  $25^\circ C$ , 23 540 calorías. Calcular el calor de combustión del benceno a presión constante y a esta misma temperatura.

**Solución:** El calor de combustión del benceno a volumen constante es:

$$q_v = \frac{23\,540 \text{ cal}}{2,35 \text{ g } C_6H_6} \cdot \frac{78 \text{ g } C_6H_6}{1 \text{ mol } C_6H_6} \cdot \frac{4,1855 \text{ J}}{1 \text{ cal}} = 3,27 \cdot 10^6 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Ya que se trata de un calor desprendido, lo hemos de considerar negativo.

La ecuación representativa de la combustión del benceno es:



cumpléndose que:

$$\Delta n = \left( 6 - \frac{15}{2} \right) \text{ moles} = -1,5 \text{ moles}$$

Por tanto:

$$q_p = q_v + \Delta n \cdot R \cdot T = -3,27 \cdot 10^6 \text{ J} + (-1,5 \text{ moles}) \cdot 8,3144 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K} = -3,274 \cdot 10^6 \text{ J}$$

**El calor de combustión del benceno a presión constante es  $3,274 \cdot 10^3 \text{ kJ/mol}$ .**

- 9.5. Al vaporizarse 1 mol de agua líquida, a la temperatura de ebullición y a la presión constante de 1 atmósfera, se absorben 9,7 kcal. El sistema realiza trabajo sobre la atmósfera que le rodea, a causa de la variación de volumen que tiene lugar cuando el agua pasa de líquido a vapor. Calcular:

- a) El trabajo realizado por 1 mol de agua líquida, sabiendo que su volumen a 373 K es 0,019 litros y considerando que el vapor se comporta como un gas ideal.
- b)  $\Delta H$  y  $\Delta U$  para este proceso.

**Solución:**

- a) El volumen que ocupa 1 mol de vapor de agua a 373 K es:

$$V = 22,414 \text{ l} \cdot \frac{373 \text{ K}}{273 \text{ K}} = 30,624 \text{ l}$$

Por consiguiente, el aumento de volumen que experimenta 1 mol de agua líquida al vaporizarse será:

$$\Delta V = 30,624 \text{ l} - 0,019 \text{ l} = 30,605 \text{ l}$$

y el trabajo realizado:

$$W = P \cdot \Delta V = 1 \text{ atm} \cdot \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} \cdot 30,605 \text{ l} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ l}} =$$
$$= 3 \text{ 100 J} = \boxed{3,1 \text{ kJ}}$$

b)

$$\Delta H = q_p = 9,7 \text{ kcal} \cdot \frac{4,1855 \text{ kJ}}{1 \text{ kcal}} = \boxed{40,6 \text{ kJ}}$$

$$\Delta U = \Delta H - P \cdot \Delta V = 40,6 \text{ kJ} - 3,1 \text{ kJ} = \boxed{37,5 \text{ kJ}}$$

9.6. *¿Qué relación existe entre el calor de reacción a presión constante y a volumen constante? ¿Hay algún caso en el que coincidan?*

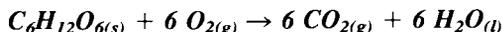
**Solución:** La relación entre ambos calores es:

$$q_p = q_v + \Delta n \cdot R \cdot T$$

siendo  $\Delta n$  el incremento del número de moles de sustancias gaseosas que tiene lugar en la reacción.

$q_p$  y  $q_v$  coincidirán cuando el número de moles gaseosos sea el mismo en los dos miembros de la reacción, o cuando ésta se verifique entre líquidos y sólidos.

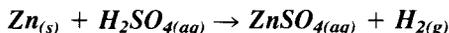
9.7. *Calcular la diferencia entre  $q_p$  y  $q_v$  para la combustión de la glucosa a  $18^\circ\text{C}$  según la ecuación:*



**Solución:** Como reaccionan 6 moles de oxígeno gaseoso y se obtienen 6 moles de dióxido de carbono también gaseoso,  $\Delta n = 0$  y, por consiguiente:

$$\boxed{q_p - q_v = 0}$$

9.8. *En un libro leemos que para la reacción:*



$q_v = -37,63 \text{ kcal}$  y  $q_p = -38,21 \text{ kcal}$ .

*¿Qué se podría opinar acerca de estos datos?*

**Solución:** Estos datos están invertidos, ya que como  $\Delta n = 1$ , se habrá de cumplir que  $q_p > q_v$ . Por tanto:

$$\boxed{q_p = -37,63 \text{ kcal} \quad ; \quad q_v = -38,21 \text{ kcal}}$$

- 9.9. Teniendo en cuenta que en la reacción:  $Pb_{(s)} + 1/2 O_{2(g)} \rightarrow PbO_{(s)}$ ,  $\Delta H = -52,5 \text{ kcal}$ , ¿cuánto calor se desprende al oxidarse 15 gramos de plomo?

**Solución:**

$$15 \text{ g Pb} \cdot \frac{1 \text{ mol Pb}}{207,21 \text{ g Pb}} \cdot \frac{52,5 \text{ kcal}}{1 \text{ mol Pb}} = \boxed{3,8 \text{ kcal}}$$

- 9.10. El apagado de la cal viva consiste en la reacción:



¿Cuánto calor se desprende al apagar 250 kg de cal viva?

**Solución:**

$$250 \text{ kg CaO} \cdot \frac{1 \text{ 000 g CaO}}{1 \text{ kg CaO}} \cdot \frac{1 \text{ mol CaO}}{56 \text{ g CaO}} \cdot \frac{15,6 \text{ kcal}}{1 \text{ mol CaO}} = \boxed{69 \text{ 643 kcal}}$$

- 9.11. Con el calor procedente de la combustión de  $1 \text{ m}^3$  de etileno, medido en condiciones normales, ¿qué masa de agua, inicialmente a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , se puede convertir en vapor a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ? El calor de vaporización del agua a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  es  $539,5 \text{ cal/g}$ .

**Solución:** La entalpía de combustión del etileno es  $-1 \text{ 411,3 kJ/mol}$ . Por consiguiente, el calor que se desprende en la combustión de  $1 \text{ m}^3$  de etileno (c.n.) será:

$$1 \text{ m}^3 \text{ C}_2\text{H}_4 \text{ (c.n.)} \cdot \frac{1 \text{ 000 l C}_2\text{H}_4 \text{ (c.n.)}}{1 \text{ m}^3 \text{ C}_2\text{H}_4 \text{ (c.n.)}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_4}{22,414 \text{ l C}_2\text{H}_4 \text{ (c.n.)}} \cdot \frac{1 \text{ 411,3 kJ}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_4} \cdot \frac{1 \text{ kcal}}{4,1855 \text{ kJ}} = 15 \text{ 043,6 kcal}$$

Por otra parte, la cantidad de calor necesario para convertir  $m \text{ kg}$  de agua, a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , en vapor a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  será:

$$m \text{ (kg)} \cdot \left( 1 \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot \text{ }^\circ\text{C}} \cdot 75 \text{ }^\circ\text{C} + 539,5 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \right) = 614,5 \cdot m \text{ (kcal)}$$

De aquí resulta:

$$15 \text{ 043,6 kcal} = 614,5 \cdot m \text{ (kcal)}$$

de donde:

$$\boxed{m = 24,5 \text{ kg de agua}}$$

- 9.12. Queremos calentar hasta la ebullición, y convertir en vapor a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1 \text{ 000}$  litros de agua que están a  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ . Hallar la masa de cada una de las siguientes sustancias: a) carbón, b) metano, c) propano, d) butano, e) etileno, f) meta-

nol, g) etanol, que necesitamos quemar, suponiendo que se aprovecha el 75 % del calor desprendido en la combustión. Los calores de combustión del carbón, metano, propano, butano, etileno, metanol y etanol son, respectivamente,  $-393,5$ ;  $-890,4$ ;  $-2\,220,0$ ;  $-2\,878,6$ ;  $-1\,411,3$ ;  $-726,3$  y  $-1\,366,9$  kJ/mol.

**Solución:** La cantidad de calor que se necesita para calentar y convertir en vapor 1 000 litros de agua es:

$$Q = 1\,000 \text{ kg} \cdot \left[ \frac{1 \text{ kcal}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}} \cdot 100 ^\circ\text{C} + 539,5 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \right] \cdot \frac{4,1855 \text{ kJ}}{1 \text{ kcal}} =$$

$$= 2,677 \cdot 10^6 \text{ kJ}$$

Calculemos, ahora, la masa de cada una de las sustancias citadas en el problema, necesaria para la producción de este calor:

a)

$$2,677 \cdot 10^6 \text{ kJ} \cdot \frac{100}{75} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{393,5 \text{ kJ}} \cdot \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} \cdot \frac{1 \text{ kg C}}{1\,000 \text{ g C}} =$$

$$= \boxed{108,8 \text{ kg de C}}$$

b)

$$2,677 \cdot 10^6 \text{ kJ} \cdot \frac{100}{75} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_4}{890,4 \text{ kJ}} \cdot \frac{16 \text{ g CH}_4}{1 \text{ mol CH}_4} \cdot \frac{1 \text{ kg CH}_4}{1\,000 \text{ g CH}_4} =$$

$$= \boxed{64,13 \text{ kg CH}_4}$$

c)

$$2,677 \cdot 10^6 \text{ kJ} \cdot \frac{100}{75} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8}{2\,220 \text{ kJ}} \cdot \frac{44 \text{ g C}_3\text{H}_8}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} \cdot$$

$$\cdot \frac{1 \text{ kg C}_3\text{H}_8}{1\,000 \text{ g C}_3\text{H}_8} = \boxed{70,73 \text{ kg de C}_3\text{H}_8}$$

d)

$$2,677 \cdot 10^6 \text{ kJ} \cdot \frac{100}{75} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{2\,878,6 \text{ kJ}} \cdot \frac{58 \text{ g C}_4\text{H}_{10}}{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}} \cdot$$

$$\cdot \frac{1 \text{ kg C}_4\text{H}_{10}}{1\,000 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} = \boxed{71,91 \text{ kg de C}_4\text{H}_{10}}$$

e)

$$2,677 \cdot 10^6 \text{ kJ} \cdot \frac{100}{75} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_4}{1\,411,3 \text{ kJ}} \cdot \frac{28 \text{ g C}_2\text{H}_4}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_4} \cdot$$

$$\cdot \frac{1 \text{ kg C}_2\text{H}_4}{1\,000 \text{ g C}_2\text{H}_4} = \boxed{70,80 \text{ kg de C}_2\text{H}_4}$$

f)

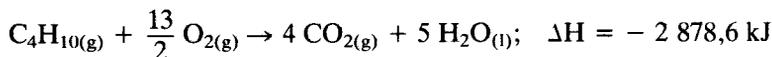
$$2,677 \cdot 10^6 \text{ kJ} \cdot \frac{100}{75} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}}{726,3 \text{ kJ}} \cdot \frac{32 \text{ g CH}_3\text{OH}}{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}} \cdot \frac{1 \text{ kg CH}_3\text{OH}}{1\,000 \text{ g CH}_3\text{OH}} = \boxed{157,25 \text{ kg de CH}_3\text{OH}}$$

g)

$$2,677 \cdot 10^6 \text{ kJ} \cdot \frac{100}{75} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}}{1\,366,9 \text{ kJ}} \cdot \frac{46 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot \frac{1 \text{ kg C}_2\text{H}_5\text{OH}}{1\,000 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \boxed{120,10 \text{ kg de C}_2\text{H}_5\text{OH}}$$

- 9.13. *La entalpía estándar de combustión del butano es  $-2\,878,6 \text{ kJ/mol}$ . Escribir la reacción y calcular la energía total que puede obtenerse de una bombona de butano que contiene 4 kg de gas, al quemarlo en condiciones estándar.*

**Solución:** La reacción de combustión del butano es:



La energía total que se obtiene será:

$$4 \text{ kg C}_4\text{H}_{10} \cdot \frac{1\,000 \text{ g C}_4\text{H}_{10}}{1 \text{ kg C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{58 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{2\,878,6 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}} = \boxed{1,985 \cdot 10^5 \text{ kJ}}$$

- 9.14. *Hallar el calor de la reacción:  $\text{C}_{(\text{grafito})} + 1/2 \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{CO}_{(\text{g})}$ , verificada en condiciones estándar, sabiendo que las entalpías estándar de combustión del grafito y del monóxido de carbono son, respectivamente,  $-393,05$  y  $-238,0 \text{ kJ/mol}$ .*

**Solución:** En la figura 9.1 se ve claramente que:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_1^\circ - \Delta H_2^\circ = -393,05 \text{ kJ} - (-238,0 \text{ kJ}) = \boxed{-155,05 \text{ kJ}}$$

La resolución práctica de los problemas de Termoquímica se lleva a cabo por simples consideraciones matemáticas, que resultan al aplicar la ley de Hess: «Cuando una reacción química se puede expresar como suma algebraica de dos o más reacciones, la variación de entalpía total es igual a la suma algebraica de las variaciones de entalpía que tienen lugar en cada una de las reacciones parciales.»

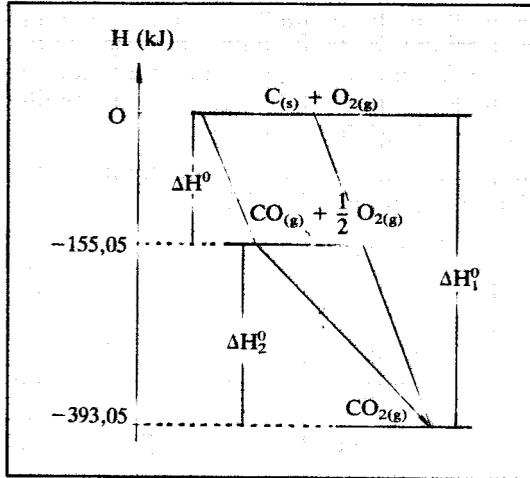


Fig. 9.1

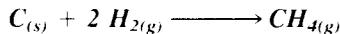
En efecto, de acuerdo con los datos del problema:

- a)  $C_{(grafito)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} ; \Delta H_a^\circ = -393,05 \text{ kJ.}$
- b)  $CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} ; \Delta H_b^\circ = -238,0 \text{ kJ.}$
- c)  $C_{(grafito)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)} ; \Delta H_c = ?$

Como al restar las ecuaciones a) y b) se obtiene la c), resulta:

$$\Delta H_c^\circ = \Delta H_a^\circ - \Delta H_b^\circ = -393,05 \text{ kJ} - (-238,0 \text{ kJ}) = \boxed{-155,05 \text{ kJ}}$$

9.15. Calcular la variación de entalpía que tiene lugar en la reacción:



teniendo en cuenta que las entalpías de combustión del carbono, del hidrógeno y del metano son, respectivamente,  $-393,5 \text{ kJ}$ ,  $-285,8 \text{ kJ}$  y  $-890,4 \text{ kJ}$ .

**Solución:** Según los datos del problema:

- a)  $C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} ; \Delta H_a = -393,5 \text{ kJ.}$
- b)  $H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)} ; \Delta H_b = -285,8 \text{ kJ.}$
- c)  $CH_{4(g)} + 2 O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2 H_2O_{(l)} ; \Delta H_c = -890,4 \text{ kJ.}$
- d)  $C_{(s)} + 2 H_{2(g)} \longrightarrow CH_{4(g)} ; \Delta H_d = ?$

En este caso se puede comprobar que: d) = a) + 2b) - c). Por tanto:

$$\Delta H_d = \Delta H_a + 2 \Delta H_b - \Delta H_c = -393,5 \text{ kJ} + 2 \cdot (-285,8 \text{ kJ}) - (-890,4 \text{ kJ}) = \boxed{-74,7 \text{ kJ}}$$

- 9.16. Sabiendo que las entalpías estándar de formación de óxido de calcio, del dióxido de carbono y del carbonato de calcio son, respectivamente,  $-635,1$ ;  $-393,5$  y  $-1\ 206,9$  kJ/mol, calcular la variación de entalpía correspondiente a la descomposición térmica del carbonato de calcio en óxido de calcio y dióxido de carbono, verificada en condiciones estándar.

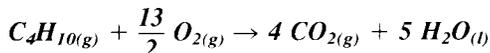
**Solución:** La ecuación química representativa del proceso de descomposición térmica del carbonato de calcio es:



Por tanto:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{R}}^{\circ} &= \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{CaO}) + \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{CO}_2) - \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{CaCO}_3) = 1 \text{ mol} \cdot (-635,1 \text{ kJ/mol}) + \\ &+ 1 \text{ mol} \cdot (-393,5 \text{ kJ/mol}) - 1 \text{ mol} \cdot (-1\ 206,9 \text{ kJ/mol}) = \boxed{+178,3 \text{ kJ}} \end{aligned}$$

- 9.17. Hallar la entalpía de combustión del butano en condiciones estándar, sabiendo que arde de acuerdo con la ecuación:



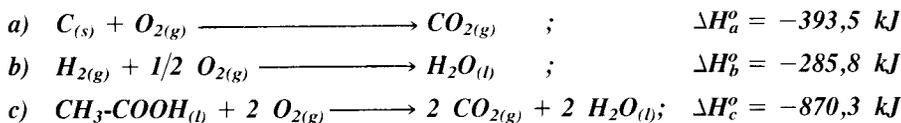
Las entalpías estándar de formación del dióxido de carbono gaseoso, del agua líquida y del butano gaseoso son, respectivamente,  $-393,5$ ;  $-285,8$  y  $-124,7$  kJ/mol.

**Solución:**

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{R}}^{\circ} &= 4 \cdot \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{CO}_2) + 5 \cdot \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{C}_4\text{H}_{10}) - \frac{13}{2} \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{O}_2) = \\ &= 4 \text{ moles} \cdot (-393,5 \text{ kJ/mol}) + 5 \cdot (-285,8 \text{ kJ/mol}) - 1 \text{ mol} \cdot (-124,7 \text{ kJ/mol}) = \\ &= -2\ 878,3 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Por consiguiente, en la combustión del butano se desprende una cantidad de calor de  $2\ 878,3$  kJ/mol.

- 9.18. Dadas las ecuaciones termoquímicas siguientes:



hallar la entalpía normal de formación del ácido acético.

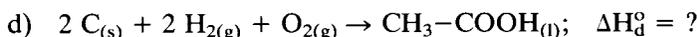
**Solución:** Como la variación de entalpía estándar correspondiente a la reacción c) es:

$$\begin{aligned}\Delta H_c^\circ &= 2 \cdot \Delta H_{f(\text{CO}_2)}^\circ + 2 \cdot \Delta H_{f(\text{H}_2\text{O})}^\circ - \Delta H_{f(\text{CH}_3\text{-COOH})}^\circ - 2 \cdot \Delta H_{f(\text{O}_2)}^\circ = \\ &= 2 \cdot \Delta H_a^\circ + 2 \cdot \Delta H_b^\circ - \Delta H_{f(\text{CH}_3\text{-COOH})}^\circ\end{aligned}$$

resulta:

$$\begin{aligned}\Delta H_{f(\text{CH}_3\text{-COOH})}^\circ &= 2 \cdot \Delta H_a^\circ + 2 \cdot \Delta H_b^\circ - \Delta H_c^\circ = 2 \cdot (-393,5 \text{ kJ}) + \\ &+ 2 \cdot (-285,8 \text{ kJ}) - (-870,3 \text{ kJ}) = \boxed{-488,3 \text{ kJ}}\end{aligned}$$

Otra manera de enfocar la solución del problema sería considerando que la formación del ácido acético corresponde a la ecuación:



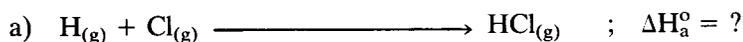
Esta ecuación d) se puede obtener sumando las ecuaciones a) y b), multiplicadas previamente por 2 y restando la c). Por tanto:

$$\Delta H_d^\circ = 2 \cdot \Delta H_a^\circ + 2 \cdot \Delta H_b^\circ + \Delta H_c^\circ = -488,3 \text{ kJ}$$

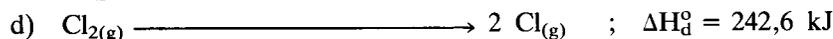
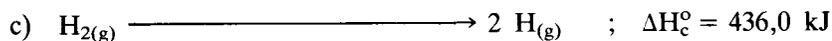
**La entalpía normal de formación del ácido acético es de  $-488,3 \text{ kJ/mol}$ .**

**9.19.** Hallar la energía del enlace H-Cl, sabiendo que la entalpía de formación de HCl y las de disociación del  $\text{H}_2$  y del  $\text{Cl}_2$  son, respectivamente,  $-92,3 \text{ kJ/mol}$ ,  $436 \text{ kJ/mol}$  y  $242,6 \text{ kJ/mol}$ .

**Solución:** La energía del enlace H-Cl es la variación de entalpía cambiada de signo que corresponde a la reacción:



Los datos del problema son:



Se puede comprobar que:  $\text{a) } = \text{b) } - \frac{\text{c) }}{2} - \frac{\text{d) }}{2}$ . Por tanto:

$$\begin{aligned}\Delta H_a^\circ &= \Delta H_b^\circ - \frac{1}{2} \Delta H_c^\circ - \frac{1}{2} \Delta H_d^\circ = \\ &= -92,3 \text{ kJ} - \frac{1}{2} \cdot (436,0 \text{ kJ}) - \frac{1}{2} \cdot (242,6 \text{ kJ}) = -431,6 \text{ kJ}\end{aligned}$$

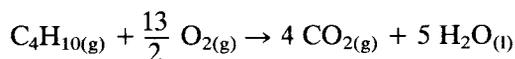
Por consiguiente, la energía del enlace H-Cl es  $431,6 \text{ kJ/mol}$ .

9.20. La entalpía estándar de combustión del butano gaseoso, para dar dióxido de carbono y agua líquida, es  $-2\,878,6$  kJ/mol. Las entalpías de formación de estas dos últimas sustancias son, respectivamente,  $-393,5$  y  $-285,8$  kJ/mol. Calcular, para el butano:

- a) Su calor de formación a presión constante.  
 b) Su calor de formación a volumen constante.

**Solución:**

a) La reacción de combustión del butano gaseoso es:



La entalpía estándar de combustión del butano será:

$$\Delta H_c^\circ = 4 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 5 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10})$$

De aquí resulta:

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}) &= 4 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 5 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_c^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}) = \\ &= 4 \text{ moles} \cdot (-393,5 \text{ kJ/mol}) + 5 \text{ moles} \cdot (-285,8 \text{ kJ/mol}) - \\ &\quad - 1 \text{ mol} \cdot (-2\,878,6 \text{ kJ/mol}) = -124,4 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\boxed{q_p = -124,4 \text{ kJ/mol}}$$

b) Como  $q_p = q_v + \Delta n \cdot R \cdot T$ , y  $\Delta n = -4$  moles, resulta:

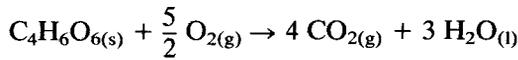
$$\begin{aligned} q_v &= q_p - \Delta n \cdot R \cdot T = -124,4 \text{ kJ/mol} - (-4 \text{ moles}) \cdot \\ &\quad \cdot 8,3144 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} \cdot 298 \text{ K} = \boxed{-114,5 \text{ kJ/mol}} \end{aligned}$$

9.21. En la combustión, a volumen constante y a  $25^\circ\text{C}$ , de 1 gramo de ácido tartárico sólido ( $\text{HOOC-CHOH-CHOH-COOH}$ ) se desprenden 1 840 calorías. Las entalpías de formación del  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  y del  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$  son, respectivamente,  $-393,5$  y  $-285,8$  kJ/mol. Calcular la entalpía de formación del ácido tartárico.

**Solución:** El calor de combustión a volumen constante del ácido tartárico es:

$$\begin{aligned} q_v &= \frac{1\,840 \text{ cal}}{\text{g C}_4\text{H}_6\text{O}_6} \cdot \frac{150 \text{ g C}_4\text{H}_6\text{O}_6}{1 \text{ mol C}_4\text{H}_6\text{O}_6} \cdot \frac{4,1855 \text{ J}}{1 \text{ cal}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = \\ &= 1\,155,2 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Ya que se trata de un calor desprendido, lo hemos de considerar negativo.  
Como la reacción de combustión del ácido tartárico es:



y en ella se verifica que:  $\Delta n = 1,5$  moles, resulta:

$$q_p = q_v + \Delta n \cdot R \cdot T = -1\,155,2 \text{ kJ/mol} + 1,5 \text{ moles} \cdot 8,3144 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} \cdot 298 \text{ K} = -1\,151,5 \text{ kJ/mol} = \Delta H_{\text{c}}^{\circ}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)$$

De acuerdo con la reacción anterior, el calor de combustión del ácido tartárico será:

$$\Delta H_{\text{c}}^{\circ}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6) = 4 \cdot \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{CO}_2) + 3 \cdot \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)$$

De aquí resulta:

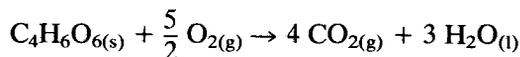
$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6) &= 4 \cdot \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{CO}_2) + 3 \cdot \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{\text{c}}^{\circ}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6) = \\ &= 4 \cdot (-393,5 \text{ kJ/mol}) + 3 \cdot (-285,8 \text{ kJ/mol}) - 1 \cdot (-1\,151,5 \text{ kJ/mol}) = \\ &= \boxed{-1\,279,9 \text{ kJ/mol}} \end{aligned}$$

9.22. *En la combustión a volumen constante de 1 gramo de ácido tartárico, a 25 °C, se desprenden 1 840 calorías (véase problema anterior). Calcular el calor de combustión del ácido tartárico a presión constante.*

**Solución:** El calor de combustión a volumen constante del ácido tartárico es:

$$q_v = \frac{1\,840 \text{ cal}}{\text{g C}_4\text{H}_6\text{O}_6} \cdot \frac{150 \text{ g C}_4\text{H}_6\text{O}_6}{1 \text{ mol C}_4\text{H}_6\text{O}_6} \cdot \frac{1 \text{ kcal}}{10^3 \text{ cal}} = 276 \text{ kcal/mol}$$

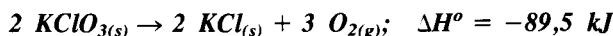
Ya que se trata de un calor desprendido, lo hemos de considerar negativo.  
La reacción de combustión del ácido tartárico es:



y en ella se verifica que:  $\Delta n = 1,5$  moles. Por tanto:

$$q_p = q_v + \Delta n \cdot R \cdot T = -276 \text{ kcal/mol} + 1,5 \text{ moles} \cdot 1,9872 \frac{\text{cal}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ kcal}}{10^3 \text{ cal}} \cdot 298 \text{ K} = \boxed{-275,11 \text{ kcal/mol}}$$

- 9.23. Para la obtención de oxígeno en el laboratorio se utiliza la descomposición térmica del clorato de potasio según la ecuación:



Calcular la energía calorífica que se desprende cuando se obtienen 20 litros de oxígeno, medidos a 25 °C y 1 atm.

**Solución:** El número de moles de oxígeno que se obtienen es:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 20 \text{ l}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K}} = 0,8185 \text{ moles de O}_2$$

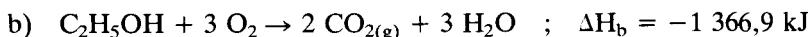
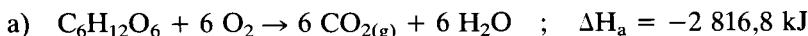
Por consiguiente:

$$\Delta H = 0,8185 \text{ moles O}_2 \cdot \left( \frac{-89,5 \text{ kJ}}{3 \text{ moles O}_2} \right) = \boxed{-24,4 \text{ kJ}}$$

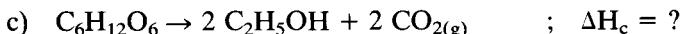
- 9.24. El calor de combustión de la glucosa,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , es 2 816,8 kJ/mol, y el del etanol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 1 366,9 kJ/mol. Calcular el calor desprendido cuando se forma 1 mol de etanol por fermentación de la glucosa:



**Solución:** Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a las reacciones de combustión de la glucosa y del etanol son, respectivamente:



Multiplicando la ecuación b) por 2 y restándola de la a), se obtiene la c):



Por tanto:

$$\Delta H_c = \Delta H_a - 2 \cdot \Delta H_b = -2 \text{ 816,8 kJ} - 2 \cdot (-1 \text{ 366,9 kJ}) = -83 \text{ kJ}$$

Esta variación de entalpía es la correspondiente a la formación de 2 moles de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Por consiguiente, el calor desprendido cuando se forma 1 mol de etanol será:

$$\Delta H = \frac{-83 \text{ kJ}}{2 \text{ moles}} = \boxed{-41,5 \text{ kJ/mol}}$$

- 9.25. (\*) A partir del diagrama entálpico de la figura 9.2 se desea saber razonadamente:

- a) ¿Cuáles de los procesos (I), (II) o (III) representan, respectivamente, la combustión del propano y la reacción de formación de este hidrocarburo a partir de sus elementos?

- b) ¿Cuánto vale el calor de formación a presión constante (entalpía de formación) del propano a partir de sus elementos? ¿Es un proceso endo- o exotérmico?
- c) Conociendo que la combustión de un mol de hidrógeno gas (dando agua líquida) desprende 68,3 kcal, ¿cuánto vale la entalpía de formación del dióxido de carbono a partir de sus elementos? ¿Es un proceso endo- o exotérmico?

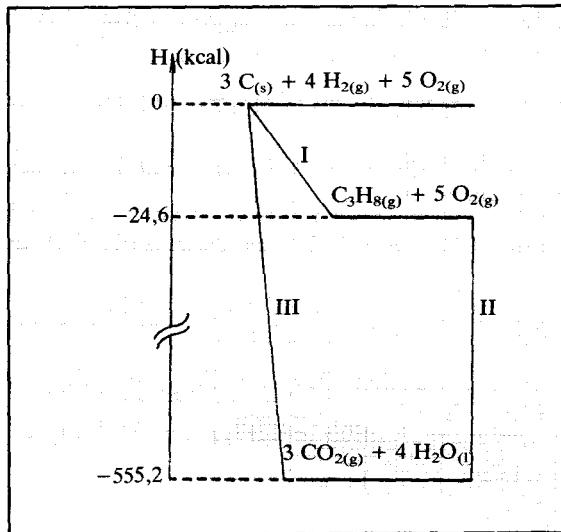


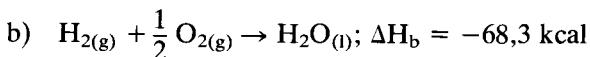
Fig. 9.2

**Solución:**

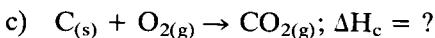
- a) El proceso (I) representa la reacción de formación del propano a partir de sus elementos, y el (II) la combustión de este hidrocarburo.
- b) De la figura 9.2 se deduce que la reacción de formación del propano es un proceso **exotérmico**, valiéndose la entalpía correspondiente:

$$\Delta H_{f(C_3H_8)} = -24,6 \text{ kcal/mol}$$

- c) Conocemos las entalpías correspondientes a las reacciones:



y queremos calcular la de la reacción:



Como  $a) = 4b) + 3c)$ , resulta:

$$\Delta H_c = \frac{\Delta H_a - 4 \cdot \Delta H_b}{3} = \frac{-555,2 \text{ kcal} - 4 \cdot (-68,3 \text{ kcal})}{3 \text{ moles}} = \boxed{-94 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}}$$

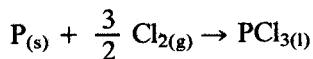
Como  $\Delta H_c < 0$ , se trata de un proceso **exotérmico**.

- 9.26. (\*) *La entalpía de formación estándar del tricloruro de fósforo a 298 K es  $-287 \text{ kJ/mol}$ . Se sabe que para la reacción:*



*Escribir la reacción de formación del tricloruro de fósforo y calcular la entalpía de formación estándar del pentacloruro de fósforo.*

**Solución:** La reacción de formación del tricloruro de fósforo es:



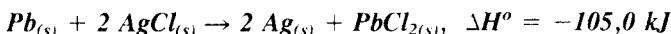
Como para la reacción:  $\text{PCl}_{3(l)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{PCl}_{5(s)}$ , se cumple:

$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_{f(\text{PCl}_5)}^\circ - \Delta H_{f(\text{PCl}_3)}^\circ$$

resulta:

$$\begin{aligned} \Delta H_{f(\text{PCl}_5)}^\circ &= \Delta H_R^\circ + \Delta H_{f(\text{PCl}_3)}^\circ = -95 \text{ kJ/mol} + (-287 \text{ kJ/mol}) = \\ &= \boxed{-382 \text{ kJ/mol}} \end{aligned}$$

- 9.27. *Sabiendo que para la reacción:*



*y que la entalpía estándar de formación del  $\text{AgCl}_{(s)}$  es  $-127,2 \text{ kJ/mol}$ , hallar la entalpía estándar de formación del  $\text{PbCl}_{2(s)}$ .*

**Solución:** Para la reacción citada se cumple que:

$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_{f(\text{PbCl}_2)}^\circ - 2 \cdot \Delta H_{f(\text{AgCl})}^\circ$$

Por consiguiente:

$$\begin{aligned} \Delta H_{f(\text{PbCl}_2)}^\circ &= \Delta H_R^\circ + 2 \cdot \Delta H_{f(\text{AgCl})}^\circ = -105,0 \text{ kJ} + \\ &+ 2 \text{ moles} \cdot (-127,2 \text{ kJ/mol}) = -359,4 \text{ kJ} \end{aligned}$$

**La entalpía estándar de formación del  $\text{PbCl}_2$  es  $-359,4 \text{ kJ/mol}$ .**

- 9.28. Sabiendo que las entalpías estándar de formación del carbonato de calcio, del óxido de calcio y del dióxido de carbono son, respectivamente,  $-1\,206,9$ ;  $-635,1$  y  $-393,5$  kJ/mol, hallar la cantidad de calor que se necesita para descomponer 6 toneladas de piedra caliza del 85 % de riqueza.

La reacción que tiene lugar es la siguiente:



**Solución:** La variación de entalpía correspondiente a la reacción de calcinación de la caliza será:

$$\begin{aligned} \Delta H_R^\circ &= \Delta H_{f(\text{CaO})}^\circ + \Delta H_{f(\text{CO}_2)}^\circ - \Delta H_{f(\text{CaCO}_3)}^\circ = 1 \text{ mol} \cdot (-635,1 \text{ kJ/mol}) + \\ &+ 1 \text{ mol} \cdot (-393,5 \text{ kJ/mol}) - 1 \text{ mol} \cdot (-1\,206,9 \text{ kJ/mol}) = 178,3 \text{ kJ} \end{aligned}$$

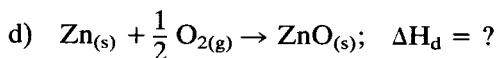
La cantidad de calor que se necesita para descomponer 6 toneladas de piedra caliza del 85 % de riqueza es:

$$\begin{aligned} &6 \text{ toneladas caliza} \cdot \frac{10^6 \text{ g caliza}}{1 \text{ tonelada caliza}} \cdot \frac{85 \text{ g CaCO}_3}{100 \text{ g caliza}} \cdot \\ &\cdot \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{100 \text{ g CaCO}_3} \cdot \frac{178,3 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CaCO}_3} = \boxed{9,09 \cdot 10^6 \text{ kJ}} \end{aligned}$$

- 9.29. Calcular la entalpía de formación del óxido de cinc con los datos siguientes:

- a)  $\text{H}_2\text{SO}_{4(aq)} + \text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{ZnSO}_{4(aq)} + \text{H}_{2(g)}$ ;  $\Delta H_a = -80,1 \text{ kcal}$   
 b)  $2 \text{ H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}_{(l)}$ ;  $\Delta H_b = -136,6 \text{ kcal}$   
 c)  $\text{H}_2\text{SO}_{4(aq)} + \text{ZnO}_{(s)} \rightarrow \text{ZnSO}_{4(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ ;  $\Delta H_c = -50,52 \text{ kcal}$

**Solución:** Se trata de hallar la variación de entalpía correspondiente a la reacción:



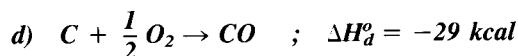
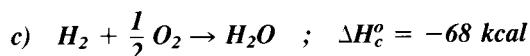
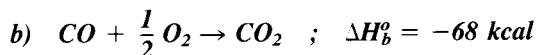
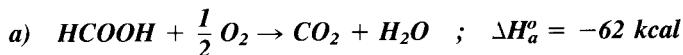
Se puede comprobar que: d) = a) +  $\frac{1}{2}$  b) - c). Por tanto:

$$\begin{aligned} \Delta H_d &= \Delta H_a + \frac{1}{2} \cdot \Delta H_b - \Delta H_c = -80,1 \text{ kcal} + \frac{1}{2} \cdot (-136,6 \text{ kcal}) - \\ &- (-50,52 \text{ kcal}) = -97,9 \text{ kcal} \end{aligned}$$

La entalpía de formación del óxido de cinc es:

$$\boxed{\Delta H_{f(\text{ZnO})} = -97,9 \text{ kcal/mol}}$$

9.30. Calcular la entalpía estándar de formación del ácido fórmico,  $\text{HCOOH}$ , con los datos siguientes:



**Solución:** La reacción de formación del ácido fórmico es:



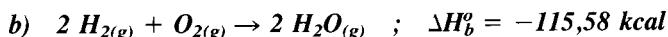
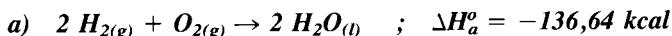
Como e) = - a) + b) + c) + d), resulta:

$$\Delta H_e^\circ = - \Delta H_a^\circ + \Delta H_b^\circ + \Delta H_c^\circ + \Delta H_d^\circ = - (-62 \text{ kcal}) + (-68 \text{ kcal}) + (-68 \text{ kcal}) + (-29 \text{ kcal}) = -103 \text{ kcal}$$

Por consiguiente, la entalpía estándar de formación del ácido fórmico es:

$$\Delta H_{f(\text{HCOOH})}^\circ = -103 \text{ kcal/mol}$$

9.31. Calcular el calor de condensación del agua a 298 K, a partir de las ecuaciones termoquímicas siguientes:



**Solución:** La ecuación termoquímica correspondiente a la condensación del agua es:



Como c) =  $\frac{1}{2}$  a) -  $\frac{1}{2}$  b), resulta:

$$\Delta H_c^\circ = \frac{1}{2} \cdot \Delta H_a^\circ - \frac{1}{2} \cdot \Delta H_b^\circ = \frac{1}{2} \cdot (-136,64 \text{ kcal}) - \frac{1}{2} \cdot (-115,58 \text{ kcal}) = -10,53 \text{ kcal}$$

Por lo tanto, el calor de condensación del agua es:

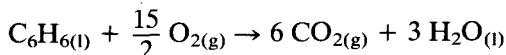
$$\Delta H^\circ = -10,53 \text{ kcal/mol}$$

9.32. Sabiendo que las entalpías estándar de formación del benceno, del dióxido de carbono y del agua líquida son, respectivamente, +49,0; -393,5 y -285,8 kJ/mol:

- a) Determinar el calor de combustión del benceno, suponiendo que el agua formada se encuentre en estado líquido.  
 b) Hallar la cantidad de calor que se desprende al formarse 72 gramos de agua.

**Solución:**

- a) La reacción de combustión del benceno es:



y, en consecuencia, su calor de combustión valdrá:

$$\begin{aligned} \Delta \text{H}^\circ &= 6 \cdot \Delta \text{H}_{\text{f}}^\circ(\text{CO}_2) + 3 \cdot \Delta \text{H}_{\text{f}}^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta \text{H}_{\text{f}}^\circ(\text{C}_6\text{H}_6) = \\ &= 6 \text{ moles} \cdot (-393,5 \text{ kJ/mol}) + 3 \text{ moles} \cdot (-285,8 \text{ kJ/mol}) - \\ &\quad - 1 \text{ mol} \cdot 49,0 \text{ kJ/mol} = -3 \text{ 267,4 kJ} \end{aligned}$$

$$\Delta \text{H}_{\text{c}}^\circ(\text{C}_6\text{H}_6) = -3 \text{ 267,4 kJ/mol}$$

b)

$$72 \text{ g H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{3 \text{ 267,4 kJ}}{3 \text{ moles H}_2\text{O}} = \boxed{4 \text{ 357 kJ}}$$

9.33. Sabiendo que las entalpías normales de formación del  $\text{CO}(\text{g})$  y del  $\text{CO}_2(\text{g})$  son, respectivamente, -110,5 y -393,5 kJ/mol:

- a) Calcular la variación de entalpía que corresponde a la siguiente reacción (verificada en condiciones estándar):  $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ .  
 b) Durante la década de los años cuarenta se utilizó en España, como combustible para motores, el monóxido de carbono procedente de la combustión incompleta del carbón. ¿Qué cantidad de calor se producía al quemarse 100 m<sup>3</sup> de monóxido de carbono, medidos en condiciones normales?

**Solución:**

- a)  $\Delta \text{H}^\circ = \Delta \text{H}_{\text{f}}^\circ(\text{CO}_2) - \Delta \text{H}_{\text{f}}^\circ(\text{CO}) = 1 \text{ mol} \cdot (-393,5 \text{ kJ/mol}) -$   
 $- 1 \text{ mol} \cdot (-110,5 \text{ kJ/mol}) = \boxed{-283 \text{ kJ}}$

b)

$$\begin{aligned} 100 \text{ m}^3 \text{ CO (c.n.)} \cdot \frac{10^3 \text{ l CO (c.n.)}}{1 \text{ m}^3 \text{ CO (c.n.)}} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}}{22,414 \text{ l CO (c.n.)}} \cdot \\ \cdot \frac{283 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CO}} = \boxed{1,26 \cdot 10^6 \text{ kJ}} \end{aligned}$$

- 9.34. La reacción:  $\text{CuO}_{(s)} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{Cu}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ , ¿es exotérmica o endotérmica? (La entalpía estándar de formación del CuO es  $-161,1$  kJ/mol). Dibujar el diagrama entálpico correspondiente.

**Solución:** Teniendo en cuenta que la entalpía estándar de formación del agua líquida es  $-285,8$  kJ/mol, y la del monóxido de cobre  $-161,1$  kJ/mol, el diagrama entálpico correspondiente a la reacción será el que se indica en la figura 9.3, en la que se pone de manifiesto que la reacción mencionada en el enunciado del problema es **exotérmica**.

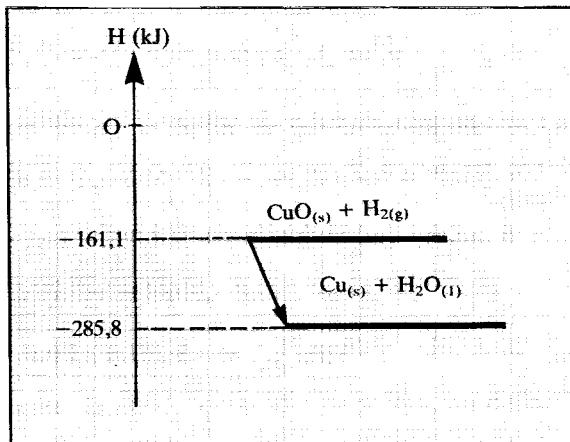
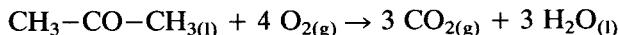


Fig. 9.3.

- 9.35. Sabiendo que el calor de combustión de la propanona,  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3(l)$ , es  $\Delta H = -1\,787,2$  kJ/mol, hallar la entalpía de formación de la misma. (Suponer que el agua procedente de la combustión se encuentra en estado líquido.) Las entalpías de formación del dióxido de carbono gaseoso y del agua líquida son, respectivamente,  $-393,5$  kJ/mol y  $-285,8$  kJ/mol.

**Solución:** La reacción de combustión de la propanona es:



y su calor de combustión:

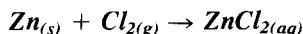
$$\Delta H_c = 3 \cdot \Delta H_{f(\text{CO}_2)} + 3 \cdot \Delta H_{f(\text{H}_2\text{O})} - \Delta H_{f(\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3)}$$

De aquí resulta:

$$\begin{aligned} \Delta H_{f(\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3)} &= 3 \cdot \Delta H_{f(\text{CO}_2)} + 3 \cdot \Delta H_{f(\text{H}_2\text{O})} - \Delta H_{c(\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3)} = \\ &= 3 \text{ moles} \cdot (-393,5 \text{ kJ/mol}) + 3 \text{ moles} \cdot (-285,8 \text{ kJ/mol}) - \\ &\quad - 1 \text{ mol} \cdot (-1\,787,2 \text{ kJ/mol}) = -250,7 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\Delta H_{f(\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3)} = -250,7 \text{ kJ/mol}$$

9.36. Calcular la variación de entalpía correspondiente al proceso:



a partir de los siguientes datos:

- a) Entalpía de formación del  $\text{HCl}_{(g)} = -22\,060 \text{ cal/mol}$   
 b) Entalpía de disolución del  $\text{HCl}_{(g)} = -17\,630 \text{ cal/mol}$   
 c)  $\text{Zn}_{(s)} + 2 \text{HCl}_{(aq)} \rightarrow \text{ZnCl}_{2(aq)} + \text{H}_{2(g)}$  ;  $\Delta H = -35\,890 \text{ cal}$

**Solución:** Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a los distintos procesos son:

- a)  $\frac{1}{2} \text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{HCl}_{(g)}$  ;  $\Delta H_a = -22,06 \text{ kcal}$ ;  
 b)  $\text{HCl}_{(g)} \rightarrow \text{HCl}_{(aq)}$  ;  $\Delta H_b = -17,63 \text{ kcal}$ ;  
 c)  $\text{Zn}_{(s)} + 2 \text{HCl}_{(aq)} \rightarrow \text{ZnCl}_{2(aq)} + \text{H}_{2(g)}$  ;  $\Delta H_c = -35,89 \text{ kcal}$ ;  
 d)  $\text{Zn}_{(s)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{ZnCl}_{2(aq)}$  ;  $\Delta H_d = ?$

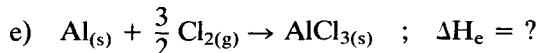
Como d) = 2a) + 2b) + c), resulta:

$$\begin{aligned} \Delta H_d &= 2 \cdot \Delta H_a + 2 \cdot \Delta H_b + \Delta H_c = 2 \cdot (-22,06 \text{ kcal}) + \\ &+ 2 \cdot (-17,63 \text{ kcal}) + (-35,89 \text{ kcal}) = \boxed{-115,3 \text{ kcal}} \end{aligned}$$

9.37. Calcular la entalpía de formación del  $\text{AlCl}_{3(s)}$ , a partir de las siguientes ecuaciones termoquímicas:

- a)  $\text{Al}_{(s)} + 3 \text{HCl}_{(aq)} \rightarrow \text{AlCl}_{3(aq)} + \frac{3}{2} \text{H}_{2(g)}$  ;  $\Delta H_a = -127 \text{ kcal}$ ;  
 b)  $\text{H}_{2(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{HCl}_{(g)}$  ;  $\Delta H_b = -44 \text{ kcal}$ ;  
 c)  $\text{HCl}_{(g)} \rightarrow \text{HCl}_{(aq)}$  ;  $\Delta H_c = -17,5 \text{ kcal}$ ;  
 d)  $\text{AlCl}_{3(s)} \rightarrow \text{AlCl}_{3(aq)}$  ;  $\Delta H_d = -77,9 \text{ kcal}$ .

**Solución:** La ecuación termoquímica correspondiente a la formación del  $\text{AlCl}_{3(s)}$  es:



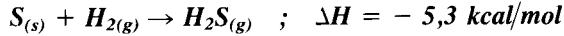
Se puede comprobar fácilmente cómo e) = a) + 3/2 b) + 3c) - d). Por tanto:

$$\begin{aligned} \Delta H_e &= \Delta H_a + \frac{3}{2} \cdot \Delta H_b + 3 \cdot \Delta H_c - \Delta H_d = -127 \text{ kcal} + \frac{3}{2} \cdot (-44 \text{ kcal}) + \\ &+ 3 \cdot (-17,5 \text{ kcal}) - (-77,9 \text{ kcal}) = -167,6 \text{ kcal} \end{aligned}$$

La entalpía de formación del  $\text{AlCl}_3(\text{s})$  es:

$$\Delta H_{\text{f}(\text{AlCl}_3)} = -167,6 \text{ kcal/mol}$$

9.38. Dibujar el diagrama entálpico correspondiente a la reacción:



**Solución:** El diagrama entálpico es como el que vemos en la figura 9.4.

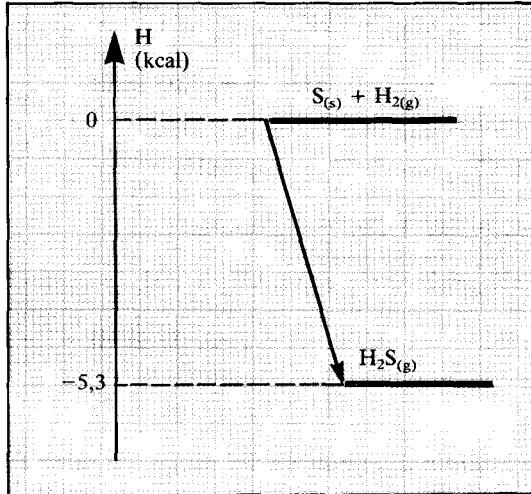


Fig. 9.4

9.39. Sabiendo que la entalpía de formación del amoníaco es  $\Delta H = -10,94 \text{ kcal/mol}$ , calcular la cantidad de calor que se produce al obtener 200 litros de amoníaco, medidos en condiciones normales.

**Solución:**

$$200 \text{ l NH}_3 (\text{c.n.}) \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_3}{22,414 \text{ l NH}_3 (\text{c.n.})} \cdot \frac{10,94 \text{ kcal}}{1 \text{ mol NH}_3} = \boxed{97,6 \text{ kcal}}$$

9.40. En la fermentación de la glucosa se obtienen etanol y dióxido de carbono. Si en la combustión completa de la glucosa y del etanol se desprenden, respectivamente,  $3,74 \text{ kcal/g}$  y  $7,11 \text{ kcal/g}$  y al formarse dióxido de carbono se desprenden  $94 \text{ kcal/mol}$ , calcular el calor de la reacción de fermentación de la glucosa, indicando explícitamente al final si el proceso es endo- o exotérmico.

**Solución:** El calor de combustión de la glucosa es:

$$\Delta H_{\text{c}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)} = -3,74 \frac{\text{kcal}}{\text{g}} \cdot \frac{180 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = -673,2 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

y el del etanol:

$$\Delta H_{c(C_2H_5OH)} = -7,11 \frac{\text{kcal}}{\text{g}} \cdot \frac{46 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = -327,06 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Formulemos, ahora, las ecuaciones termoquímicas correspondientes a las reacciones mencionadas en el enunciado del problema:

- a)  $C_6H_{12}O_6 + 6 O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 6 H_2O$  ;  $\Delta H_a = -673,2 \text{ kcal}$   
b)  $C_2H_5OH + 3 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O$  ;  $\Delta H_b = -327,06 \text{ kcal}$   
c)  $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 C_2H_5OH + 2 CO_2$  ;  $\Delta H_c = ?$

Como c) = a) - 2b), resulta:

$$\Delta H_c = \Delta H_a - 2 \cdot \Delta H_b = -673,2 \text{ kcal} - 2 \cdot (-327,06 \text{ kcal}) = -19,1 \text{ kcal}$$

En la fermentación de la glucosa se desprenden 19,1 kcal/mol. Como  $\Delta H_c < 0$ , el proceso es exotérmico.

9.41. Dadas las siguientes ecuaciones termoquímicas:

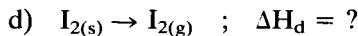
- a)  $I_{2(g)} + H_{2(g)} \rightarrow 2 HI_{(g)}$  ;  $\Delta H_a = -0,8 \text{ kcal}$ ;  
b)  $I_{2(s)} + H_{2(g)} \rightarrow 2 HI_{(g)}$  ;  $\Delta H_b = 12,0 \text{ kcal}$ ;  
c)  $I_{2(g)} + H_{2(g)} \rightarrow 2 HI_{(aq)}$  ;  $\Delta H_c = -26,8 \text{ kcal}$ .

Calcular:

- a) El calor latente molar de sublimación del yodo.  
b) El calor de disolución molar del yoduro de hidrógeno.  
c) La cantidad de calor necesario para disociar en sus componentes gaseosos el yoduro de hidrógeno contenido, a 25 °C, en un matraz de 750 cm<sup>3</sup> a la presión de 800 mm de Hg.

Solución:

- a) La reacción de sublimación del yodo es:



Como d) = b) - a), resulta:

$$\Delta H_d = \Delta H_b - \Delta H_a = 12 \text{ kcal} - (-0,8 \text{ kcal}) = 12,8 \text{ kcal}$$

$$\Delta H = 12,8 \text{ kcal/mol}$$

- b) El proceso correspondiente a la disolución del yoduro de hidrógeno es:



Ya que e) =  $\frac{1}{2}$  c) -  $\frac{1}{2}$  a), tenemos:

$$\begin{aligned}\Delta H_e &= \frac{1}{2} \cdot \Delta H_c - \frac{1}{2} \cdot \Delta H_a = \\ &= \frac{1}{2} \cdot (-26,8 \text{ kcal}) - \frac{1}{2} \cdot (-0,8 \text{ kcal}) = -13 \text{ kcal}\end{aligned}$$

$$\boxed{\Delta H = -13 \text{ kcal/mol}}$$

c) El número de moles de yoduro de hidrógeno que se disocian es:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{800 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} \cdot 0,750 \text{ l}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K}} = 0,0323 \text{ moles de HI}$$

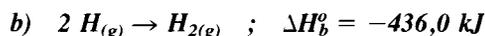
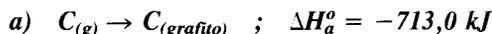
Por consiguiente:

$$0,0323 \text{ moles HI} \cdot \frac{0,8 \text{ kcal}}{2 \text{ moles HI}} \cdot \frac{10^3 \text{ cal}}{1 \text{ kcal}} = \boxed{12,9 \text{ cal}}$$

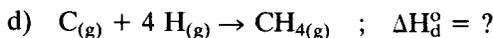
9.42. ¿Existe alguna diferencia entre energía de enlace y entalpía de enlace?

**Solución:** Cuando hablamos de energía de enlace nos referimos a la entalpía, aunque la diferencia entre  $\Delta H$  y  $\Delta U$  suele ser muy pequeña.

9.43. Calcular la energía media del enlace C-H en el metano, teniendo en cuenta los siguientes datos:



**Solución:** Calculemos la variación de entalpía correspondiente a la reacción:



Como d) = a) + 2b) + c), resulta:

$$\begin{aligned}\Delta H_d^0 &= \Delta H_a^0 + 2 \cdot \Delta H_b^0 + \Delta H_c^0 = \\ &= -713,0 \text{ kJ} + 2 \cdot (-436,0 \text{ kJ}) + (-74,9 \text{ kJ}) = -1 659,9 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Ya que en el metano existen cuatro enlaces C-H, todos idénticos, la energía de cada uno de ellos será:

$$\frac{1 659,9 \text{ kJ/mol}}{4} = \boxed{415 \text{ kJ/mol}}$$

9.44. Calcular la variación de entalpía de la reacción de hidrogenación del etileno para formar etano:



teniendo en cuenta que las energías medias de los enlaces C=C, H-H, C-C y C-H son, respectivamente, 611, 436, 347 y 415 kJ/mol.

**Solución:** Como en esta reacción se rompe un enlace C=C y otro H-H y se forma un nuevo enlace C-C y otros dos C-H, resulta:

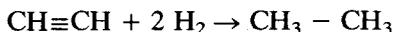
$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Sigma \text{energía enlaces rotos} - \Sigma \text{energía enlaces formados} = \\ &= [611 + 436 - (347 + 2 \cdot 415)] \text{ kJ} = \boxed{-130 \text{ kJ}}\end{aligned}$$

Por otra parte, si calculamos la variación de entalpía de dicha reacción a partir de los calores de formación, tenemos:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta H_{f(\text{CH}_3-\text{CH}_3)}^\circ - \Delta H_{f(\text{CH}_2=\text{CH}_2)}^\circ - \Delta H_{f(\text{H}_2)}^\circ = \\ &= 1 \text{ mol} \cdot (-84,7 \text{ kJ/mol}) - 1 \text{ mol} \cdot (52,3 \text{ kJ/mol}) = \boxed{-137 \text{ kJ}}\end{aligned}$$

9.45. A partir de las energías medias de los enlaces C-C, C≡C, C-H y H-H, cuyos valores respectivos son: 347, 830, 415 y 436 kJ/mol, hallar el valor aproximado de la entalpía estándar de hidrogenación del acetileno a etano.

**Solución:** Como en la reacción de hidrogenación del acetileno a etano:

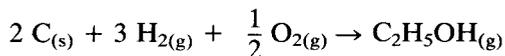


se rompe un enlace C≡C y dos H-H y se forma un nuevo enlace C-C y otros cuatro C-H, resulta:

$$\Delta H^\circ = [830 + 2 \cdot 436 - (347 + 4 \cdot 415)] \text{ kJ} = \boxed{-305 \text{ kJ}}$$

9.46. Sabiendo que las energías medias de los enlaces H-H, O=O, C-C, C-H, C-O y O-H son, respectivamente, 436, 494, 347, 415, 352 y 460 kJ/mol y que la entalpía estándar de sublimación del grafito es 718,6 kJ/mol, hallar el valor de la entalpía normal de formación del etanol en estado gaseoso.

**Solución:** En la formación de 1 mol de etanol a partir de sus elementos:



se subliman dos moles de grafito y se rompen 3 moles de enlaces H-H y medio mol de enlaces O=O, a la vez que se forma un mol de enlaces C-C, cinco de enlaces C-H, uno de C-O y otro de O-H.

Por tanto:

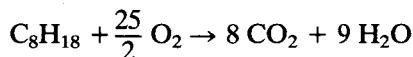
$$\Delta H^\circ = \left[ 2 \cdot 718,6 + 3 \cdot 436 + \frac{1}{2} \cdot 494 - (347 + 5 \cdot 415 + 352 + 460) \right] \text{ kJ} = -241,8 \text{ kJ}$$

La entalpía normal de formación del etanol en estado gaseoso es:

$$\boxed{\Delta H_{f(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}^\circ = -241,8 \text{ kJ/mol}}$$

- 9.47. Calcular la entalpía de combustión del octano. Las energías medias de los enlaces C-C, C-H, O=O, C=O y O-H son, respectivamente, 347, 415, 494, 730 y 460 kJ/mol.

Solución: En la reacción de combustión del octano:



se rompen 7 enlaces C-C, 18 enlaces C-H y 12,5 enlaces O=O, y se forman 16 enlaces C=O y 18 enlaces O-H. Por tanto:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [7 \cdot 347 + 18 \cdot 415 + 12,5 \cdot 494 - (16 \cdot 730 + 18 \cdot 460)] \text{ kJ} = \\ &= -3 \ 886 \text{ kJ} \end{aligned}$$

La entalpía estándar de combustión del octano es:

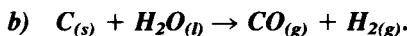
$$\Delta H_{\text{c}(\text{C}_8\text{H}_{18})}^\circ = -3 \ 886 \text{ kJ/mol}$$

- 9.48. Hallar la variación de entropía que tiene lugar al fundirse 1 mol de hielo a 0 °C y a la presión atmosférica.

Solución: Como se trata de un proceso reversible y en estas condiciones el calor que es necesario comunicar al hielo para que se funda es  $5,98 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$ , resulta:

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{5,98 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}{273,16 \text{ K}} = 21,9 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

- 9.49. Hallar la variación de entropía en condiciones estándar que corresponde a las reacciones:



Las entropías molares estándar del nitrógeno, hidrógeno, amoníaco, carbono (grafito), agua líquida y monóxido de carbono son, respectivamente, 191,5; 130,6; 192,5; 5,7; 70,0 y  $197,9 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ .

Solución: En el primer caso:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{R}}^\circ &= \Sigma S_{\text{productos}}^\circ - \Sigma S_{\text{reactivos}}^\circ = 2 \text{ moles} \cdot 192,5 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} - \\ &- 1 \text{ mol} \cdot 191,5 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} - 3 \text{ moles} \cdot 130,6 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = -198,3 \text{ J/K} \end{aligned}$$

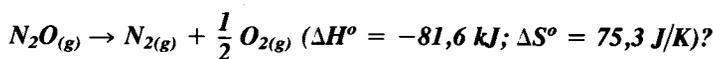
y en el segundo:

$$\Delta S_R^\circ = 1 \text{ mol} \cdot 197,9 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} + 1 \text{ mol} \cdot 130,6 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} -$$

$$- 1 \text{ mol} \cdot 5,7 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} - 1 \text{ mol} \cdot 70,0 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = \boxed{252,8 \text{ J/K}}$$

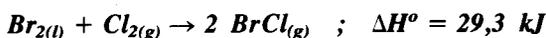
Los resultados obtenidos son cualitativamente lógicos, ya que en el primer proceso a partir de cuatro moles de gases se obtienen solamente dos, lo cual equivale a una disminución del desorden y, por consiguiente, de la entropía. En la segunda reacción, por el contrario, aparecen dos moles de gases a expensas de uno de sólido y otro de líquido, lo que hace presumible que tenga lugar un aumento de la entropía, al aumentar el desorden del sistema.

**9.50. ¿Será espontánea la reacción:**



**Solución:** Como  $\Delta H^\circ < 0$  y  $\Delta S^\circ > 0$ , la reacción será espontánea.

**9.51. ¿Será espontánea la reacción:**



*verificada en condiciones estándar?*

$(S_{(BrCl)}^\circ = 239,7 \text{ J/mol} \cdot \text{K}); S_{(Br_2)}^\circ = 152,3 \text{ J/mol} \cdot \text{K}; S_{(Cl_2)}^\circ = 223,0 \text{ J/mol} \cdot \text{K}).$

**Solución:** Como para esta reacción:

$$\Delta S^\circ = \sum n_p \cdot S_p^\circ - \sum n_r \cdot S_r^\circ = 2 \text{ moles} \cdot 239,7 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} -$$

$$- \left[ 1 \text{ mol} \cdot 152,3 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} + 1 \text{ mol} \cdot 223,0 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] = 104,1 \text{ J/K} > 0$$

$$\Delta H^\circ > 0$$

habrá que calcular el valor de  $\Delta G^\circ$  para determinar su espontaneidad:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = 29,3 \cdot 10^3 \text{ J} - 298 \text{ K} \cdot 104,1 \text{ J/K} = -1 722 \text{ J}$$

Ya que  $\Delta G^\circ < 0$ , la reacción será espontánea.

**9.52. Sabiendo que para la vaporización del agua:  $H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)}$ , a la presión de 1 atmósfera,  $\Delta H = 44,275 \text{ kJ/mol}$  y  $\Delta S = 118,7 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ , y suponiendo que ambas funciones de estado sean independientes de la temperatura, determinar la espontaneidad o no de dicho proceso a las temperaturas de 273 K, 373 K y 500 K.**

**Solución:** Para  $T = 273 \text{ K}$ :

$$\Delta G = 44\,275 \text{ J/mol} - 273 \text{ K} \cdot 118,7 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 11\,870 \text{ J/mol}$$

**A 273 K el proceso no es espontáneo, sino que transcurre en sentido inverso: el vapor de agua se condensa.**

Para  $T = 373 \text{ K}$ :

$$\Delta G = 44\,275 \text{ J/mol} - 373 \text{ K} \cdot 118,7 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 0$$

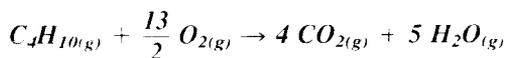
**A 373 K el proceso es reversible, existiendo equilibrio entre el agua líquida y el vapor; precisamente la temperatura de ebullición del agua a la presión de 1 atmósfera es de 373 K.**

Para  $T = 500 \text{ K}$ :

$$\Delta G = 44\,275 \text{ J/mol} - 500 \text{ K} \cdot 118,7 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = -15\,075 \text{ J/mol}$$

**A 500 K el proceso es espontáneo.**

- 9.53. Sabiendo que las entalpías libres normales de formación del butano, del dióxido de carbono y del agua gaseosa son, respectivamente,  $-15,7$ ;  $-394,4$  y  $-228,6 \text{ kJ/mol}$ , hallar la variación de energía de Gibbs que corresponde a la reacción de combustión del butano, en condiciones estándar:

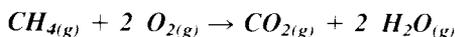


**Solución:**

$$\begin{aligned} \Delta G_R^\circ &= \Sigma \Delta G_{f(\text{productos})}^\circ - \Sigma \Delta G_{f(\text{reactivos})}^\circ = \Sigma n_p \cdot \Delta G_{f,p}^\circ - \Sigma n_r \cdot \Delta G_{f,r}^\circ = \\ &= 4 \text{ moles} \cdot (-394,4 \text{ kJ/mol}) + 5 \text{ moles} \cdot (-228,6 \text{ kJ/mol}) - \\ &- 1 \text{ mol} \cdot (-15,7 \text{ kJ/mol}) = \boxed{-2\,704,9 \text{ kJ}} \end{aligned}$$

Este valor negativo tan elevado de  $\Delta G_R^\circ$  pone de manifiesto que la reacción ofrece, termodinámicamente, una gran tendencia a producirse.

- 9.54. ¿Por qué en la reacción:



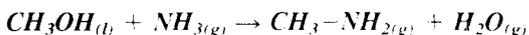
$\Delta G$  y  $\Delta H$  tienen casi el mismo valor?

**Solución:** Al haber el mismo número de moles de sustancias gaseosas en ambos miembros de la reacción, la variación de entropía es prácticamente nula y, en consecuencia,  $\Delta G$  y  $\Delta H$  tendrán casi el mismo valor.

9.55. ¿Por qué muchas reacciones endotérmicas transcurren espontáneamente a altas temperaturas?

**Solución:** Como  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ , aunque  $\Delta H > 0$ , si  $\Delta S > 0$ , a temperaturas suficientemente elevadas se cumple que  $T \cdot \Delta S > \Delta H$ , con lo que, al ser  $\Delta G < 0$ , la reacción transcurre espontáneamente.

9.56. ¿Por qué en la reacción:

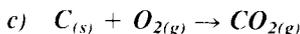
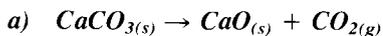


$\Delta H$  es positivo y  $\Delta G$  negativo?

**Solución:**  $\Delta H$  es positivo porque la suma algebraica de las entalpías de formación de los productos es mayor que la correspondiente a los reactivos.

Para esta reacción  $\Delta S$  es positivo, ya que tiene lugar un aumento del desorden del sistema, a causa del aumento en el número de moles gaseosos. A una temperatura suficientemente elevada,  $T \cdot \Delta S > \Delta H$ , por lo que  $\Delta G < 0$ .

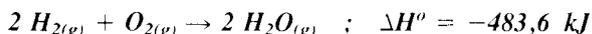
9.57. Indicar el signo de la variación de entropía en las siguientes reacciones químicas:



**Solución:**

- a) La variación de entropía es positiva ( $\Delta S > 0$ ), puesto que se produce un incremento,  $\Delta n = 1$ , en el número de moles de sustancias gaseosas.
- b) En este caso  $\Delta S < 0$ , ya que disminuye el número de moles gaseosos.
- c) La variación de entropía será muy pequeña, ya que no se produce variación alguna en el número de moles de sustancias gaseosas que intervienen en la reacción.

9.58. Dada la siguiente ecuación termoquímica:



señalar cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas y cuáles falsas:

- a) Al formarse 18 g de agua en condiciones estándar se desprenden 483,6 kJ.
- b) La formación del agua es una reacción muy exotérmica.
- c) Dado que  $\Delta H^\circ \ll 0$ , la formación del agua es, con casi completa seguridad, un proceso espontáneo.
- d) La reacción de formación del agua será muy rápida.

**Solución:**

- a) **Falsa.** Los 483,6 kJ de energía se desprenden al formarse 2 moles de agua, es decir, 36 gramos de agua.
- b) **Correcta.** Ya que  $\Delta H^\circ \ll 0$ , la reacción es muy exotérmica.

- c) **Falsa.** El hecho de que  $\Delta H^\circ \ll 0$  no implica que la reacción sea espontánea. El criterio de espontaneidad viene definido por la relación:  $\Delta G < 0$ .
- d) **Falsa.** La termodinámica de una reacción no nos informa acerca de la velocidad a la que se produce.

9.59. Sabiendo que para la reacción:  $N_2O(g) \rightarrow N_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$ ,  $\Delta H = 10,5 \text{ kcal}$  y  $\Delta S = 18 \text{ cal/K}$ , predecir si dicha reacción será o no espontánea a  $27^\circ\text{C}$ .

Solución: A  $27^\circ\text{C} = 300 \text{ K}$ :

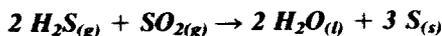
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 10\,500 \text{ cal} - 300 \text{ K} \cdot 18 \text{ cal/K} = 5\,100 \text{ cal} > 0$$

Por tanto, a dicha temperatura la reacción no será espontánea.

9.60. Con los siguientes datos:

Sustancias	$H_2S(g)$	$SO_2(g)$	$H_2O(l)$	$S(s)$
$\Delta H_f^\circ (\text{kcal/mol})$	-5,3	-70,9	-68,3	0
$S^\circ (\text{cal/mol} \cdot \text{K})$	49,15	59,24	16,75	7,62

determinar los valores de  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  y  $\Delta G^\circ$  para la reacción:



Solución:

$$\Delta H^\circ = \Sigma \Delta H_{f(\text{productos})}^\circ - \Sigma \Delta H_{f(\text{reactivos})}^\circ = 2 \text{ moles} \cdot (-68,3 \text{ kcal/mol}) - [2 \text{ moles} \cdot (-5,3 \text{ kcal/mol}) + 1 \text{ mol} \cdot (-70,9 \text{ kcal/mol})] = -55,1 \text{ kcal}$$

$$\Delta H^\circ = -55,1 \text{ kcal}$$

$$\Delta S^\circ = \Sigma S_{(\text{productos})}^\circ - \Sigma S_{(\text{reactivos})}^\circ = 2 \text{ moles} \cdot 16,75 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} + 3 \text{ moles} \cdot 7,62 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} - \left[ 2 \text{ moles} \cdot 49,15 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} + 1 \text{ mol} \cdot 59,24 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] = -101,2 \text{ cal/K}$$

$$\Delta S^\circ = -101,2 \text{ cal/K}$$

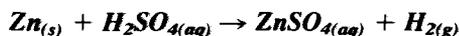
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -55,1 \text{ kcal} - 298 \text{ K} \cdot (-101,2 \text{ cal/K}) \cdot \frac{1 \text{ kcal}}{10^3 \text{ cal}} =$$

$$= -24,9 \text{ kcal}$$

$$\Delta G^\circ = -24,9 \text{ kcal}$$

9.61. (\*) *La variación de entalpía,  $\Delta H$ , en un proceso químico permite clasificar a éste como exo- o endotérmico.*

*El proceso:*



*es exotérmico. Contestar razonadamente a los siguientes puntos:*

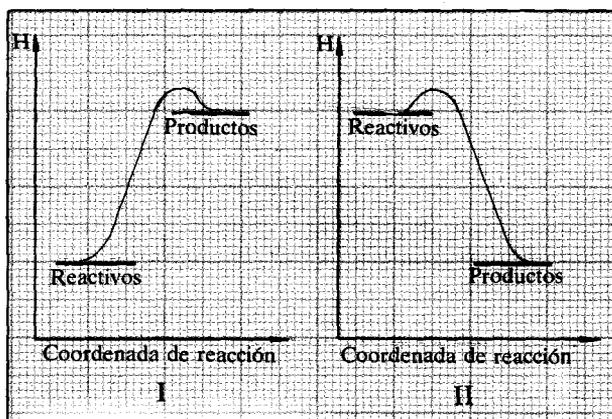


Fig. 9.5

- ¿Qué gráfica representa correctamente la reacción: la (I) o la (II)? (Fig. 9.5).*
- Para dicho proceso el calor desprendido a presión constante es 37,6 kcal/mol. Utilícese el primer principio para deducir, sin cálculos numéricos, si a volumen constante se desprende más o menos calor.*
- Una reacción exotérmica, ¿es necesariamente espontánea?*

**Solución:**

- Como la reacción es exotérmica, la entalpía de los productos será menor que la de los reactivos. En consecuencia, la gráfica que representa correctamente la reacción es la (II).
- Se desprenderá más calor a volumen constante, ya que cuando el proceso se verifica a presión constante, parte de la energía se invierte en trabajo de expansión, dado que en esta reacción tiene lugar un aumento en el número de moles gaseosos.
- Una reacción exotérmica no siempre es espontánea. Lo será cuando  $\Delta S > 0$ , y en caso de que  $\Delta S < 0$  cuando la temperatura sea suficientemente baja. Tanto en un caso como en otro, una reacción es espontánea cuando se cumpla que  $\Delta G < 0$ .

- 9.62. (\*) La figura 9.6 representa un diagrama entálpico parcial e indica la posición en el mismo de un compuesto AB, que se ha formado a partir de sus elementos diatómicos,  $A_2$  y  $B_2$ , en sus estados normales. Dar contestaciones razonadas a las siguientes cuestiones:

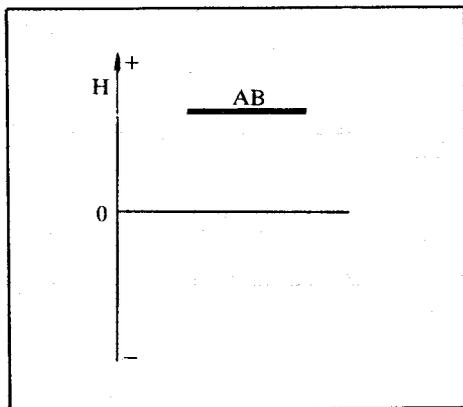


Fig. 9.6

- Completar el diagrama, indicando en el mismo la posición de los reactivos y representando el proceso mediante una flecha.
- ¿Se trata de un proceso endo- o exotérmico? Si la reacción sucede sin calefacción ni refrigeración externas, ¿notaremos que se calienta o se enfría la vasija de reacción?
- Si se sabe que el proceso es espontáneo a presión y temperatura constantes, ¿aumenta o disminuye la entropía (es decir, el desorden) durante el mismo?

**Solución:**

- Como las entalpías de formación de los elementos en sus estados normales son nulas, el diagrama entálpico correspondiente a la reacción de formación de AB será el que vemos en la figura 9.7.

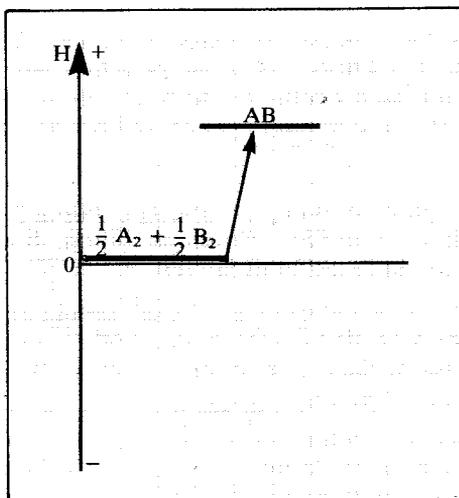


Fig. 9.7

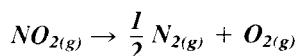
- b) La entalpía del producto es mayor que la de los reactivos. Por consiguiente, **el proceso es endotérmico**. Debido a la absorción de calor, si la reacción sucede sin calefacción ni refrigeración externas, **la vasija de reacción se enfriará**.
- c) Como el proceso es endotérmico,  $\Delta H > 0$ . Por otra parte, al ser espontáneo, se tendrá que cumplir que:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$$

de donde se deduce que  $\Delta S > 0$ .

**La entropía (es decir, el desorden) aumenta durante el proceso.**

9.63. Sabiendo que para el proceso:



$\Delta H = +10,5 \text{ kcal/mol}$  y  $\Delta S = +18 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/mol} \cdot \text{K}$ :

- Dibujar el correspondiente diagrama entálpico.
- ¿Se trata de una reacción endo- o exotérmica?
- Calcular la variación de la energía de Gibbs y la tendencia al cambio espontáneo a  $27^\circ\text{C}$ .

**Solución:**

- Teniendo en cuenta los datos del problema, el diagrama entálpico del proceso será el de la figura 9.8.

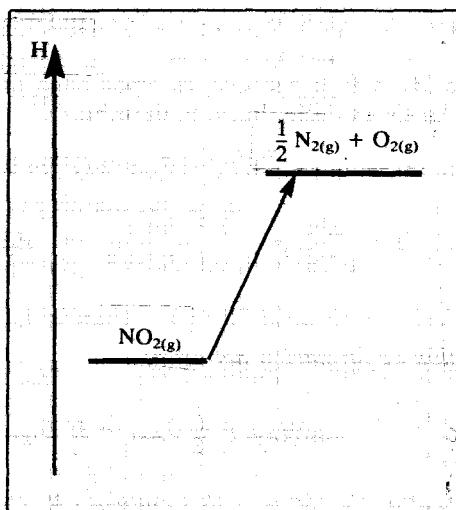


Fig. 9.8

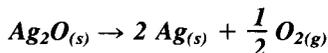
- La entalpía de los productos es mayor que la de los reactivos. Por consiguiente, la reacción es **endotérmica**.

$$c) \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = +10,5 \text{ kcal/mol} - 300 \text{ K} \cdot 18 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kcal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} =$$

$$= \boxed{+5,1 \text{ kcal/mol}}$$

Como  $\Delta G > 0$ , el proceso no es espontáneo a 27 °C.

9.64. En la reacción:



$\Delta H^\circ = 7,31 \text{ kcal}$  y  $\Delta S^\circ = 0,0158 \text{ kcal/K}$ . Con la aproximación de que permanezcan independientes de la temperatura, predecir en qué sentido será espontánea la reacción:

- A 25 °C y 1 atmósfera.
- A 400 °C y 1 atmósfera.
- ¿A qué temperatura se hallará la reacción en equilibrio?

**Solución:**

- A 25 °C  $\equiv$  298 K:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 7,31 \text{ kcal} - 298 \text{ K} \cdot 0,0158 \text{ kcal/K} = 2,60 \text{ kcal}$$

Como  $\Delta G > 0$ , la reacción es espontánea en el sentido de formación del  $\text{Ag}_2\text{O}$ ; es decir, hacia la izquierda.

- A 400 °C  $\equiv$  673 K:

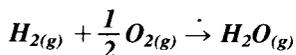
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 7,31 \text{ kcal} - 673 \text{ K} \cdot 0,0158 \text{ kcal/K} = -3,32 \text{ kcal}$$

Como  $\Delta G < 0$ , la reacción es espontánea en el sentido de descomposición del  $\text{Ag}_2\text{O}$ ; es decir, hacia la derecha.

- Cuando la reacción se halla en equilibrio  $\Delta G = 0$ . Por tanto:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{7,31 \text{ kcal}}{0,0158 \text{ kcal/K}} = \boxed{463 \text{ K} = 190 \text{ °C}}$$

9.65. Para la reacción de formación del agua:



$\Delta H^\circ = -58 \text{ kcal/mol}$  y  $\Delta S^\circ = -10,7 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$ . Calcular:

- Si el proceso es espontáneo a 25 °C.
- La temperatura a la que se alcanza el equilibrio.
- ¿Cuáles serían las condiciones más favorables para obtener vapor de agua?

**Solución:**

a) A 25 °C  $\equiv$  298 K:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -58 \text{ kcal/mol} - 298 \text{ K} \cdot \left( -10,7 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) \cdot \frac{1 \text{ kcal}}{10^3 \text{ cal}} = -54,8 \text{ kcal/mol}$$

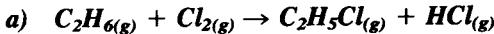
Como  $\Delta G < 0$ , el proceso es espontáneo.

b) Cuando se alcanza el equilibrio,  $\Delta G = 0$ . Por consiguiente:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{-58 \text{ kcal/mol}}{-10,7 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/mol}} = \boxed{5\,420 \text{ K}}$$

c) Para obtener vapor de agua la reacción se ha de verificar a temperatura inferior a 5 420 K.

**9.66. Para obtener cloruro de etilo podemos emplear dos métodos distintos:**



Para la primera reacción:  $\Delta S^\circ = +2,09 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  y para la segunda:  $\Delta S^\circ = -128,6 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ .

Por otra parte:  $\Delta H_{f(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})}^\circ = -104,9 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta H_{f(\text{HCl})}^\circ = -92,3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{f(\text{C}_2\text{H}_4)}^\circ = -84,7 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{f(\text{C}_2\text{H}_6)}^\circ = +52,3 \text{ kJ/mol}$$

*¿Cuál de los dos métodos es preferible?*

**Solución:** Para la primera reacción:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \Delta H_{f(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})}^\circ + \Delta H_{f(\text{HCl})}^\circ - \Delta H_{f(\text{C}_2\text{H}_6)}^\circ = -104,9 \text{ kJ/mol} + \\ &+ (-92,3 \text{ kJ/mol}) - (-84,7 \text{ kJ/mol}) = -112,5 \text{ kJ/mol}; \\ \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -112,5 \text{ kJ/mol} - 298 \text{ K} \cdot 2,09 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = \\ &= -113,1 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

y para la segunda:

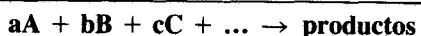
$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \Delta H_{f(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})}^\circ - \Delta H_{f(\text{C}_2\text{H}_4)}^\circ - \Delta H_{f(\text{HCl})}^\circ = -104,9 \text{ kJ/mol} - \\ &- (52,3 \text{ kJ/mol}) - (-92,3 \text{ kJ/mol}) = -64,9 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -64,9 \text{ kJ/mol} - 298 \text{ K} \cdot \left( -128,6 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) = \\ &= -26,6 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Ambos procesos son espontáneos, ya que, para los dos,  $\Delta G < 0$ . Sin embargo, la variación de energía de Gibbs es mucho mayor en el primer caso que en el segundo. Por ello, **el primer método es el preferible.**

# 10. CINÉTICA QUÍMICA

## FORMULARIO-RESUMEN



**Velocidad de reacción:** Es la derivada, respecto al tiempo, de la concentración de cualquier reactivo o producto, dividida entre su respectivo coeficiente estequiométrico y convertida en número positivo.

**Ecuación de velocidad o ley diferencial de la velocidad:**

$$v = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta} \cdot [C]^{\gamma} \dots$$

(k = coeficiente de velocidad, constante de velocidad o factor de velocidad).

**Orden de una reacción:**

$\alpha, \beta, \gamma, \dots$  = orden de la reacción respecto al reactivo A, B, C...

$\alpha + \beta + \gamma + \dots$  = orden total de la reacción.

**Variación del factor de velocidad con la temperatura:**

**Ecuación de Arrhenius:**

$$k = A \cdot e^{-\frac{\epsilon_a}{R \cdot T}}$$

$A$  = factor de frecuencia  
 $\epsilon_a$  = energía de activación  
 $e^{-\epsilon_a/RT}$  = factor de Boltzmann o factor energético

**Factores que influyen en la velocidad de reacción:**

- Naturaleza de los reactivos.
- Grado de división de los reactivos.
- Concentración de los reactivos.
- Presión.
- Temperatura.

## CATALIZADORES

**Catalizadores:** Son sustancias ajenas a una reacción cuya presencia modifica la velocidad de la misma sin que ellos experimenten alteración permanente alguna.

Tipos de catalizadores { Portadores (catálisis homogénea)  
De contacto (catálisis heterogénea)  
Enzimas o biocatalizadores

## 10. CINÉTICA QUÍMICA

10.1. *¿Qué se entiende por velocidad de reacción? ¿En qué unidades se mide?*

**Solución:** Velocidad de reacción es la variación por unidad de tiempo de la concentración de cada una de las sustancias que intervienen en el proceso. Se mide en  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

10.2. *¿Qué diferencia existe entre molecularidad y orden de una reacción?*

**Solución: Molecularidad** de una reacción es el número de moléculas preciso para que con su colisión simultánea se origine el complejo activado y, por tanto, tenga lugar la reacción.

**Orden de una reacción** es el número de átomos o moléculas cuya concentración determina la velocidad de la reacción, y viene dado por la suma de todos los exponentes a que están elevadas las concentraciones en la ecuación de la velocidad.

Tanto la molecularidad como el orden de reacción sólo se pueden conocer experimentalmente.

10.3. *Deducir las unidades de k (constante de velocidad) en una reacción de primer orden.*

**Solución:** La ecuación de la velocidad será del tipo:

$$v = k \cdot [A]$$

de donde:

$$k = \frac{v}{[A]} = \frac{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} = \boxed{\text{s}^{-1}}$$

10.4. *Deducir las unidades de k en una reacción de tercer orden.*

**Solución:** La ecuación de la velocidad será del tipo:

$$v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$$

o de este otro:

$$v = k \cdot [A] \cdot [B] \cdot [C]$$

de donde:

$$k = \frac{v}{[A]^2 \cdot [B]} = \frac{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2} \cdot \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} = \boxed{\text{mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{s}^{-1}}$$

10.5. Deducir las unidades de  $k$  en una reacción general de orden  $n$ .

**Solución:** La reacción será del tipo:

$$v = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta} \cdot [C]^{\gamma} \dots ; \quad (\alpha + \beta + \gamma + \dots = n)$$

y  $k$  vendrá dada por:

$$k = \frac{v}{[A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta} \cdot [C]^{\gamma}} = \frac{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})^n}$$

de donde:

$$k = \text{mol}^{1-n} \cdot \text{l}^{n-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

10.6. A una cierta temperatura, la constante de velocidad correspondiente a la reacción  $\text{H}_2 + \text{F}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HF}$  vale  $k = 7,5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ . Calcular la velocidad de formación del fluoruro de hidrógeno en un momento en que las concentraciones de hidrógeno y de flúor son, respectivamente,  $0,1 \text{ moles/l}$  y  $0,2 \text{ moles/l}$ .

**Solución:**

$$v = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{F}_2] = 7,5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} =$$
$$= \boxed{0,15 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$

10.7. En ciertas condiciones la velocidad de formación del agua viene dada por la ecuación:

$$v = k \cdot [\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

Indicar:

- el orden de la reacción;
- las unidades de la constante de velocidad  $k$ .

**Solución:**

- Como los exponentes a que aparecen elevadas las concentraciones son 2 y 1, la reacción será de tercer orden.
- De la ecuación de la velocidad se deduce que:

$$k = \frac{v}{[\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

Por tanto, las unidades de la constante de velocidad  $k$  serán:

$$\frac{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} = \boxed{\text{mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{s}^{-1}}$$

- 10.8. La constante de velocidad de una reacción de primer orden es  $k = 3 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ . ¿Cuál será la velocidad en  $\text{mol} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , cuando la concentración del reactivo sea  $3 \cdot 10^{-3} \text{ moles/ml}$ ?

**Solución:**

$$v = k \cdot [A] = 3 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \cdot 3 \cdot 10^{-3} \text{ moles/ml} =$$

$$= \boxed{1,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$

- 10.9. Se observa experimentalmente que, en una reacción determinada, al duplicar la concentración del reactivo A, la velocidad de reacción es cuatro veces mayor. ¿Cuál es el orden de esa reacción respecto a dicho reactivo?

**Solución:** Llamando  $n$  al exponente de  $[A]$ , tendremos:

$$\left. \begin{aligned} v &= k' \cdot [A]^n \\ 4v &= k' \cdot [2A]^n \end{aligned} \right\}$$

Dividiendo miembro a miembro ambas ecuaciones:

$$4 = \frac{2^n \cdot [A]^n}{[A]^n}$$

de donde:  $n = 2$ . La reacción es de segundo orden.

- 10.10. En una reacción del tipo  $aA + bB \rightarrow \text{productos}$ , estudiada experimentalmente en el laboratorio, se obtuvieron los siguientes valores de concentraciones y velocidades:

Experiencia	Concentración de A ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )	Concentración de B ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )	Velocidad ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
1.ª	0,02	0,01	$4,4 \cdot 10^{-4}$
2.ª	0,02	0,02	$17,6 \cdot 10^{-4}$
3.ª	0,04	0,02	$35,2 \cdot 10^{-4}$
4.ª	0,04	0,04	$140,8 \cdot 10^{-4}$

Calcular:

- el orden de la reacción respecto a A y respecto a B, y el orden total;
- la constante de velocidad;
- la ecuación diferencial de la velocidad.

**Solución:**

- De las experiencias segunda y tercera, podemos deducir que, al duplicar la concentración de A, manteniendo constante la de B, se duplica la velocidad de reacción. Por tanto:

$$\left. \begin{aligned} v &= k' \cdot [A]^{\alpha} \\ 2v &= k' \cdot [2A]^{\alpha} \end{aligned} \right\}$$

Dividiendo miembro a miembro ambas ecuaciones se tiene:  $\alpha = 1$

**La reacción es de primer orden respecto a la sustancia A.**

De las experiencias primera y segunda, o tercera y cuarta, se llega a la conclusión de que, al duplicar la concentración de B, manteniendo constante la de A, la velocidad de reacción se hace cuatro veces mayor. Por tanto:

$$\left. \begin{aligned} v &= k'' \cdot [B]^{\beta} \\ 4v &= k'' \cdot [2B]^{\beta} \end{aligned} \right\}$$

de donde:  $\beta = 2$

**La reacción es de segundo orden respecto a la sustancia B.**

**El orden total de la reacción es:  $n = \alpha + \beta = 1 + 2 = 3$ .**

- b) Para calcular el valor de  $k$  lo despejaremos de la ecuación diferencial de la velocidad, y sustituiremos en ella los datos que proporciona cualquiera de las experiencias realizadas (por ejemplo, la cuarta):

$$v = k \cdot [A] \cdot [B]^2$$

de donde:

$$\begin{aligned} k &= \frac{v}{[A] \cdot [B]^2} = \frac{140,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,04 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot (0,04 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})^2} = \\ &= \boxed{2,2 \cdot 10^2 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{s}^{-1}} \end{aligned}$$

- c) La ecuación diferencial de la velocidad de reacción será:

$$v = 2,2 \cdot 10^2 \cdot [A] \cdot [B]^2$$

- 10.11.** *En una reacción  $aA + bB \rightarrow \text{productos}$ , estudiada experimentalmente en el laboratorio, se observa que si se duplica la concentración inicial de A, manteniendo constante la de B, la velocidad inicial de la reacción queda multiplicada por 8, mientras que si se triplica la concentración de B, manteniendo constante la de A, la velocidad de reacción también se triplica. Calcular, basándose en estos datos, el orden de la reacción.*

**Solución:** La ecuación de la velocidad será de la forma:

$$v = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$$

En la primera experiencia se cumple que:

$$\left. \begin{aligned} v &= k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta} \\ 8v &= k \cdot [2A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta} \end{aligned} \right\}$$

Dividiendo miembro a miembro ambas ecuaciones, tenemos:

$$8 = \frac{[2A]^{\alpha}}{[A]^{\alpha}} = 2^{\alpha}$$

de donde:  $\alpha = 3$

Por otra parte, en la experiencia segunda:

$$\left. \begin{aligned} v &= k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta} \\ 3v &= k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [3B]^{\beta} \end{aligned} \right\}$$

obteniéndose por división de ambas ecuaciones:

$$3 = \frac{[3B]^{\beta}}{[B]^{\beta}} = 3^{\beta}$$

de donde resulta:  $\beta = 1$

Como  $n = \alpha + \beta = 3 + 1 = 4$ , la reacción será de cuarto orden.

**10.12.** La reacción  $A + B \rightarrow AB$  es de primer orden respecto a A y a B. Cuando la concentración de A es 0,2 M y la de B, 0,8 M, la velocidad de formación de AB es de  $5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

- a) Calcular el valor de la constante de velocidad.  
b) ¿Cuánto valdrá la velocidad de reacción en el momento en que  $[A] = 0,1$  moles/l y  $[B] = 0,4$  moles/l?

**Solución:**

- a) La ecuación de la velocidad es:

$$v = k \cdot [A] \cdot [B]$$

Por tanto:

$$k = \frac{v}{[A] \cdot [B]} = \frac{5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 0,8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = \boxed{3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}}$$

- b) En este caso:

$$\begin{aligned} v &= k \cdot [A] \cdot [B] = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 0,4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = \\ &= \boxed{1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} \end{aligned}$$

- 10.13. Para la reacción  $aA + bB \rightarrow \text{productos}$ , se obtuvieron los siguientes resultados:

Experiencia	Concentración de A ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )	Concentración de B ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )	Velocidad ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
1.ª	0,25	0,25	0,015
2.ª	0,50	0,25	0,030
3.ª	0,25	0,50	0,060
4.ª	0,50	0,50	0,120

Indicar cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas:

- La reacción es de primer orden respecto a A.
- La reacción es de primer orden respecto a B.
- El orden total de la reacción es 3.
- La ecuación de la velocidad es  $v = k \cdot [A] \cdot [B]^2$ .
- El valor de la constante de velocidad es:  $k = 0,96 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

**Solución:**

- Verdadera**, pues de las experiencias primera y segunda, o de la tercera y la cuarta, se deduce que al duplicar la concentración de A, manteniendo constante la de B, la velocidad de la reacción también se duplica. Por consiguiente,  $\alpha = 1$ , y la reacción es de primer orden respecto a A.
- Falsa**. Al duplicar la concentración de B, manteniendo constante la de A (experiencias primera y tercera o segunda y cuarta), la velocidad de reacción se hace cuatro veces mayor. Por tanto,  $\beta = 2$ , y la reacción es de segundo orden respecto a B.
- Verdadera**, ya que  $n = \alpha + \beta = 1 + 2 = 3$ .
- Verdadera**, pues, al sustituir en la ecuación general:

$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

$\alpha$  y  $\beta$  por sus valores, se obtiene:  $v = k \cdot [A] \cdot [B]^2$ .

- Verdadera**. De la ecuación de la velocidad se deduce:

$$k = \frac{v}{[A] \cdot [B]^2}$$

y al sustituir los datos de una cualquiera de las experiencias, se obtiene un valor de:  $k = 0,96 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

- 10.14. Supongamos una reacción de primer orden:  $A \rightarrow B + C$ . Si en el instante inicial,  $[A] = 2 \text{ moles/l}$ , y al cabo de 20 segundos,  $[A] = 1 \text{ mol/l}$ . ¿cuanto valdrá la concentración de A al cabo de 1 minuto?

**Solución:** Como al cabo de 20 segundos la concentración de A se reduce a la mitad, el período de semirreacción (período de semidescomposición de A) será de 20 segundos.

Por consiguiente, al cabo de 40 segundos,  $[A] = 0,5$  moles/l, y cuando haya transcurrido 1 minuto:

$$[A] = 0,25 \text{ moles/l}$$

10.15. Supongamos la reacción:  $A \rightarrow B + C$ . La concentración de A varía con el tiempo de la forma siguiente:

[A] (moles/l)	Tiempo (s)
0,50	0
0,48	5
0,41	10
0,30	15

- a) ¿Cuál es la velocidad media de reacción en los primeros 5 segundos?  
 b) ¿Y entre los segundos 5 y 15?

**Solución:**

a)

$$v_m = \frac{[A_0] - [A_5]}{\Delta t} = \frac{0,50 \text{ moles/l} - 0,48 \text{ moles/l}}{5 \text{ s}} =$$

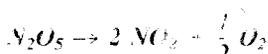
$$= \boxed{4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$

b)

$$v_m = \frac{[A_5] - [A_{15}]}{\Delta t} = \frac{0,48 \text{ moles/l} - 0,30 \text{ moles/l}}{10 \text{ s}} =$$

$$= \boxed{1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$

10.16. La constante de velocidad de la reacción de primer orden:



es  $k = 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Calcular el tiempo necesario para que la concentración de  $\text{N}_2\text{O}_5$  se reduzca a la sexta parte del valor original.

**Solución:** Para una reacción de primer orden se cumple:

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]$$

Agrupando variables en la expresión anterior, e integrando, tenemos:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k \cdot dt; \quad \int \frac{d[A]}{[A]} = -k \int dt$$

$$\ln [A] = -k \cdot t + \text{cte}$$

Cuando  $t = 0$ ,  $[A] = [A_0]$ . Por tanto:  $\text{cte} = \ln[A_0]$ .

Se obtiene finalmente:

$$\ln [A] = -k \cdot t + \ln [A_0]$$

de donde:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A_0]}{[A]}$$

Como  $k = 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , y  $[A] = \frac{[A_0]}{6}$ , sustituyendo resulta:

$$t = \frac{1}{5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}} \cdot \ln \frac{[A_0]}{[A_0]/6} = \frac{1}{5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}} \cdot \ln 6 = \boxed{3\,583,5 \text{ s}}$$

- 10.17.** *El período de semirreacción de una reacción de segundo orden es de 1 h y 30 min, cuando la concentración de A es 0,1 M. Hallar la constante de velocidad de dicha reacción.*

**Solución:** Para una reacción de segundo orden:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2$$

Agrupando variables en la expresión anterior, e integrando, resulta:

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -k \cdot dt; \quad \int \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int dt; \quad \frac{1}{[A]} = k \cdot t + \text{cte}$$

Cuando  $t = 0$ ,  $[A] = [A_0]$ . Por tanto:  $\text{cte} = \frac{1}{[A_0]}$ .

Sustituyendo el valor de la constante, se obtiene:

$$\frac{1}{[A]} = k \cdot t + \frac{1}{[A_0]}$$

de donde:

$$k = \frac{1}{t} \left[ \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} \right]$$

El período de semirreacción,  $t_{1/2}$ , es el tiempo necesario para que la concentración de la sustancia se reduzca a la mitad de su valor inicial:  $[A] = \frac{[A_0]}{2}$ .

Por tanto:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \left[ \frac{1}{\frac{[A_0]}{2}} - \frac{1}{[A_0]} \right] = \frac{1}{k \cdot [A_0]}$$

En este caso:

$$k = \frac{1}{t_{1/2} \cdot [A_0]} = \frac{1}{5\,400\text{ s} \cdot 0,1\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = \boxed{1,85 \cdot 10^{-3}\text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}}$$

- 10.18. Una sustancia, A, se descompone según una reacción de segundo orden, siendo el período de semirreacción de 30 minutos. Hallar el tiempo necesario para que la concentración de la sustancia se reduzca a la décima parte de la inicial.

**Solución:**

Como  $t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot [A_0]}$  y  $k = \frac{1}{t} \cdot \left[ \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} \right]$ , resulta:

$$t = \frac{1}{k} \left[ \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} \right] = t_{1/2} \cdot [A_0] \cdot \left[ \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} \right] =$$

$$= 1\,800\text{ s} \cdot [A_0] \cdot \left[ \frac{1}{\frac{[A_0]}{10}} - \frac{1}{[A_0]} \right] = 1\,800\text{ s} \cdot 9 = \boxed{16\,200\text{ s} = 4,5\text{ horas}}$$

- 10.19. Una reacción exotérmica, ¿se verificará a elevada velocidad? Razonar la respuesta.

**Solución:** Una reacción es exotérmica cuando en ella se desprende energía, independientemente de la velocidad a que tenga lugar. Por consiguiente, el hecho de que una reacción sea exotérmica no implica que se verifique a elevada velocidad.

- 10.20. Definir los conceptos de energía de activación y complejo activado.

**Solución:** **Energía de activación** es la energía que han de adquirir las moléculas de los reactivos para que se rompan los enlaces que unen sus átomos o grupos atómicos, quedando éstos libres, de manera que puedan formar los productos de la reacción.

**Complejo activado** es un estado de transición constituido por las partículas de los reactivos cuyos enlaces se han roto o debilitado y por aquellas que surgen como consecuencia de los nuevos enlaces formados.

- 10.21. ¿Podrá darse el caso de dos reacciones, una exotérmica y otra endotérmica, que tengan la misma energía de activación?

**Solución:** Sí. El carácter exo- o endotérmico de una reacción es independiente de la energía de activación, conforme se puede apreciar en los diagramas entálpicos de la figura 10.1.

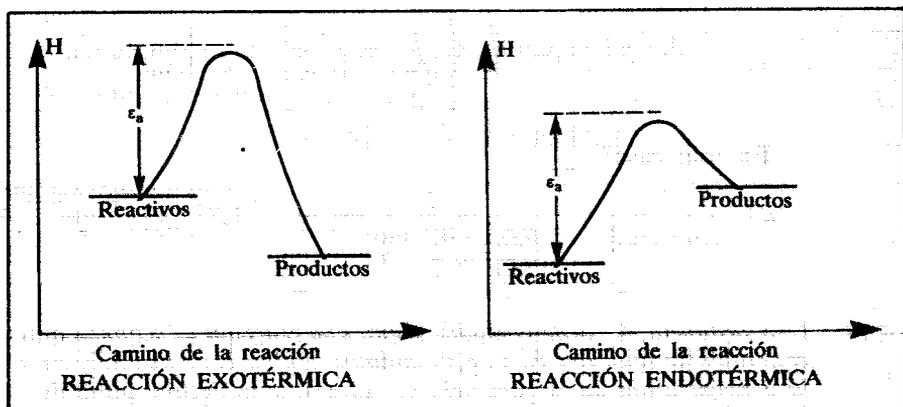


Fig. 10.1

- 10.22. Representar en un diagrama entálpico el camino de una reacción endotérmica rápida, y de otra exotérmica que sea más lenta que la anterior.

**Solución:** Los diagramas entálpicos correspondientes a ambas reacciones son los que vemos dibujados (no a escala) en la figura 10.2. Obsérvese que la energía de activación de la reacción exotérmica lenta es mayor que la de la endotérmica rápida.

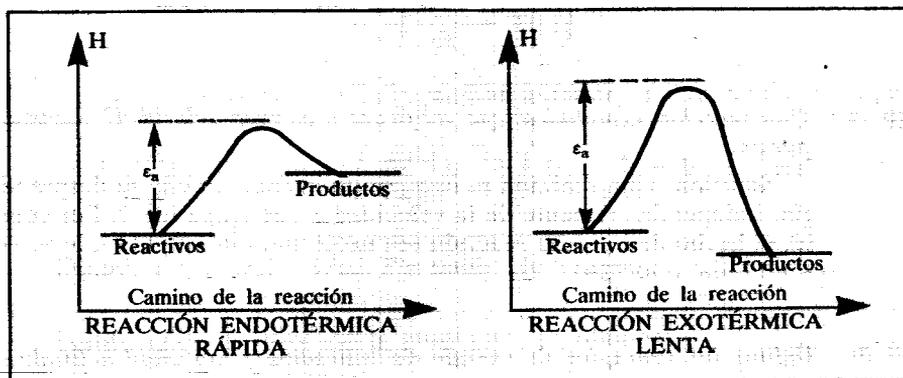


Fig. 10.2

- 10.23. Una sustancia A se descompone según una reacción de segundo orden. A 600 K el valor de la constante de velocidad es  $k = 0,55 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- ¿Cuál es la velocidad de descomposición a esta temperatura, si  $[A] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ moles/l}$ ?
  - Si a 625 K,  $k = 1,50 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ , ¿cuál es la energía de activación de la reacción en el intervalo de temperatura considerado?

**Solución:**

a) La ecuación de velocidad de esta reacción es:

$$v = k \cdot [A]^2$$

A 600 K:

$$v = 0,55 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})^2 = \\ = \boxed{4,95 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$

b) La influencia de la temperatura sobre la constante de velocidad viene dada por la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\frac{\epsilon_a}{R \cdot T}}$$

A 600 K:

$$0,55 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = A \cdot e^{-\frac{\epsilon_a}{R \cdot 600 \text{ K}}} \quad [1]$$

A 625 K:

$$1,50 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = A \cdot e^{-\frac{\epsilon_a}{R \cdot 625 \text{ K}}} \quad [2]$$

Dividiendo entre sí las expresiones [1] y [2], obtenemos:

$$\frac{1,50}{0,55} = e^{-\frac{\epsilon_a}{R} \left[ \frac{1}{625} - \frac{1}{600} \right]} = e^{\frac{\epsilon_a}{R} \left[ \frac{1}{600} - \frac{1}{625} \right]} = e^{\frac{25 \cdot \epsilon_a}{3,75 \cdot 10^5 \text{ K} \cdot R}}$$

Tomando logaritmos neperianos en ambos miembros y despejando  $\epsilon_a$ , tras sustituir R por su valor ( $R = 8,3144 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ ) en el Sistema Internacional, se obtiene:

$$\boxed{\epsilon_a = 125 \text{ 000 J/mol} = 125 \text{ kJ/mol}}$$

10.24. ¿Cuál es la energía de activación de una reacción cuya velocidad se duplica al pasar de  $40^\circ\text{C}$  a  $50^\circ\text{C}$ ?

**Solución:** Si en dicho intervalo de temperaturas la velocidad se duplica, también le pasará lo mismo a la constante de velocidad. Aplicando a ambas temperaturas la ecuación de Arrhenius, tenemos:

$$k = A \cdot e^{-\frac{\epsilon_a}{R \cdot 313 \text{ K}}}$$

$$2k = A \cdot e^{-\frac{\epsilon_a}{R \cdot 323 \text{ K}}}$$

Dividiendo entre sí ambas expresiones, se obtiene:

$$2 = e^{\frac{\epsilon_a}{R} \cdot \frac{10}{101\,099\text{ K}}}$$

y siguiendo un procedimiento idéntico al explicado en el ejercicio anterior, se llega a:

$\epsilon_a = 58\,264\text{ J/mol} \approx 58,3\text{ kJ/mol}$
--

**10.25.** *Citar los factores que influyen en la velocidad de una reacción química, explicando la razón de su influencia.*

**Solución:**

- La naturaleza de la sustancia** (unas sustancias, debido a su estructura, son más activas que otras).
- El grado de división de los cuerpos reaccionantes.** Cuanto mayor sea éste, mejor será el contacto molécula-molécula.
- La temperatura.** Al ser mayor la temperatura de las sustancias, su energía es mayor y, consecuentemente, serán más eficaces los choques entre las moléculas.
- La concentración.** Al ser mayor el número de moléculas por unidad de volumen, habrá más choques entre ellas, lo que aumentará la velocidad de la reacción.
- La presencia de catalizadores,** que pueden influir acelerando o retardando la reacción.

**10.26.** *Al dividir un trozo de sólido en forma de cubo de 1 cm de arista en cubitos más pequeños de arista 1 mm, ¿cuántas veces se hace mayor su velocidad de reacción?*

**Solución:** La superficie del cubo original es:

$$S = 6 \cdot l^2 = 6 \cdot (1\text{ cm})^2 = 6\text{ cm}^2$$

Al dividir este cubo en cubitos más pequeños, se obtiene un total de  $10^3$  cubitos. La superficie de cada uno de ellos es:

$$S' = 6 \cdot (10^{-1}\text{ cm})^2 = 6 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^2$$

y la de todos los obtenidos tras la fragmentación:

$$S'' = 1\,000 \cdot S' = 60\text{ cm}^2$$

Como la superficie del sólido queda multiplicada por 10, la **velocidad de reacción se hará 10 veces mayor.**

**10.27.** *Definir lo que es un catalizador, explicando su acción sobre una reacción química.*

**Solución:** Catalizadores son cuerpos extraños a una reacción, pero cuya presencia modifica la velocidad de la misma, sin que ellos experimenten alteración alguna permanente. Su acción se denomina **catálisis**.

**10.28.** *¿Cuándo se dice que la acción de un catalizador es positiva?*

**Solución:** Si, debido a la acción del catalizador, se aumenta la velocidad de reacción.

**10.29.** *Citar algún catalizador de importancia industrial.*

**Solución:** Existen muchísimas reacciones de interés industrial, la mayor parte de ellas realizadas en presencia de catalizadores. Entre los catalizadores de importancia industrial podemos citar el platino, el paladio, el pentaóxido de divanadio, el dióxido de manganeso, etc. Una gran mayoría de ellos son metales de transición.

**10.30.** *(\*) La energía de activación para la oxidación del dióxido de azufre es de  $251 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , o, si la reacción se verifica sobre platino, de  $62,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . ¿Cómo influye el platino en la velocidad de esta reacción?*

**Solución:** El platino actúa como catalizador en la reacción de oxidación del dióxido de azufre, por lo que disminuye la energía de activación de dicha oxidación, la cual se verifica más rápidamente, por ser mayor el número de moléculas cuya energía es mayor que la de activación en estas condiciones.

# 11. EQUILIBRIO QUÍMICO

## FORMULARIO-RESUMEN

### REACCIONES REVERSIBLES Y EN FASE HOMOGÉNEA: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

Constantes	Relaciones
$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$	$K_p = e^{-\Delta G_0/RT}$
$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$	$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$ $K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}}$
$K_\chi = \frac{\chi_C^c \cdot \chi_D^d}{\chi_A^a \cdot \chi_B^b}$	$K_p = K_\chi \cdot P^{\Delta n} ; K_\chi = \frac{K_p}{P^{\Delta n}}$

$\left. \begin{array}{l} K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} \\ K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} \end{array} \right\} \text{ Si } \Delta n = 0, K_p = K_c$

$\left. \begin{array}{l} K_p = K_\chi \cdot P^{\Delta n} \\ K_\chi = \frac{K_p}{P^{\Delta n}} \end{array} \right\} \text{ Si } \Delta n = 0, K_p = K_\chi$

$K_c$  = constante de equilibrio referida a las concentraciones

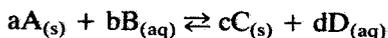
$K_p$  = constante de equilibrio referida a la presión

$K_\chi$  = constante de equilibrio referida a las fracciones molares

$\Delta n$  = variación de moles productos-reactivos

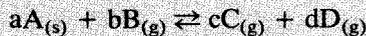
### REACCIONES REVERSIBLES EN FASE HETEROGÉNEA

Reacciones entre sólidos y líquidos:



$$K_c = \frac{[D]^d}{[B]^b}$$

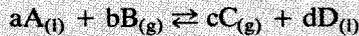
**Reacciones entre sólidos y gases:**



$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_B^b}$$

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[B]^b}$$

**Reacciones entre líquidos y gases:**



$$K_p = \frac{P_C^c}{P_B^b}$$

$$K_c = \frac{[C]^c}{[B]^b}$$

**VARIACIÓN DE ENTALPÍA LIBRE EN UNA REACCIÓN REVERSIBLE**

$$\Delta G_{T,P} = RT \cdot \ln \frac{Q}{K_p}$$

$$Q = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

$$\Delta G_{T,P} = RT \cdot \ln \frac{Q}{K_c}$$

$$Q = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

} Q = cociente de reacción

- Si  $Q = K_p$  (o  $Q = K_c$ ), la reacción está en equilibrio.
- Si  $Q > K_p$  (o  $Q > K_c$ ), la reacción evoluciona hacia la izquierda.
- Si  $Q < K_p$  (o  $Q < K_c$ ), la reacción evoluciona hacia la derecha.

**FACTORES QUE INFLUYEN EN EL EQUILIBRIO (LEY DE LE CHATELIER)**

- **La presión.** Si un sistema se encuentra en fase gaseosa y la presión total aumenta, el sistema evolucionará espontáneamente, originándose sustancias que ocupen menor volumen, y de volumen mayor en caso contrario.
- **El volumen.** Si se aumenta el volumen, el equilibrio se desplaza en el mismo sentido que lo haría con una disminución de presión. Si se disminuye el volumen, el equilibrio se desplaza en el mismo sentido que lo haría con un aumento de presión.
- **La concentración.** Un aumento de la concentración de los reactivos o una disminución de la de los productos desplaza el equilibrio hacia la derecha, mientras que una disminución de la concentración de los reactivos o un aumento de la de los productos, lo desplaza hacia la izquierda.
- **La temperatura.** Un aumento de temperatura favorece una reacción de equilibrio en sentido endotérmico; una disminución de temperatura, en el sentido exotérmico.

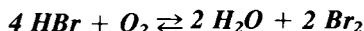
Ecuación de van't Hoff:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = - \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

( $\Delta H$  = variación de entalpía correspondiente a la reacción).  
Los **catalizadores** no modifican el equilibrio.

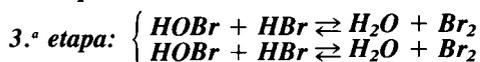
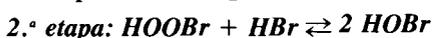
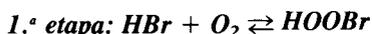
## 11. EQUILIBRIO QUÍMICO

11.1. *Comprobar que se cumple la ley de acción de masas en el proceso*

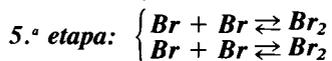
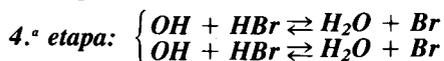


*teniendo en cuenta los dos posibles mecanismos siguientes:*

a) *Mecanismo primero:*



b) *Mecanismo segundo:*



**Solución:**

a) Si admitimos que tiene lugar el mecanismo primero basado en tres etapas, y aplicamos la ley de acción de masas a cada una de las reacciones parciales, tendremos:

$$k_1 = \frac{[\text{HOBr}]}{[\text{HBr}] \cdot [\text{O}_2]}; \quad k_2 = \frac{[\text{HOBr}] \cdot [\text{HOBr}]}{[\text{HOBr}] \cdot [\text{HBr}]}$$

$$k_3 = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{Br}_2]}{[\text{HOBr}] \cdot [\text{HBr}]}; \quad k_4 = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{Br}_2]}{[\text{HOBr}] \cdot [\text{HBr}]}$$

Multiplicando miembro a miembro las cuatro ecuaciones y simplificando, se tiene:

$$\begin{aligned} K_c &= k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4 = \\ &= \frac{[\text{HOBr}] \cdot [\text{HOBr}] \cdot [\text{HOBr}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{Br}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{Br}_2]}{[\text{HBr}] \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{HOBr}] \cdot [\text{HBr}] \cdot [\text{HOBr}] \cdot [\text{HBr}] \cdot [\text{HOBr}] \cdot [\text{HBr}]} \end{aligned}$$

de donde:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2 \cdot [\text{Br}_2]^2}{[\text{HBr}]^4 \cdot [\text{O}_2]}$$

b) En el segundo caso las constantes correspondientes a cada una de las reacciones parciales serán:

$$k_1 = \frac{[\text{HOO}] \cdot [\text{Br}]}{[\text{HBr}] \cdot [\text{O}_2]}; \quad k_2 = \frac{[\text{HOOH}] \cdot [\text{Br}]}{[\text{HOO}] \cdot [\text{HBr}]}; \quad k_3 = \frac{[\text{HO}]^2}{[\text{HOOH}]}$$

$$k_4 = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{Br}]}{[\text{OH}] \cdot [\text{HBr}]}; \quad k_5 = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{Br}]}{[\text{OH}] \cdot [\text{HBr}]}; \quad k_6 = \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}] \cdot [\text{Br}]}$$

$$k_7 = \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}] \cdot [\text{Br}]}$$

Multiplicando las siete ecuaciones anteriores, se obtiene:

$$K_c = \frac{[\text{HOO}] \cdot [\text{Br}] \cdot [\text{HOOH}] \cdot [\text{Br}] \cdot [\text{HO}]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{Br}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{Br}] \cdot [\text{Br}_2] \cdot [\text{Br}_2]}{[\text{HBr}] \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{HOO}] \cdot [\text{HBr}] \cdot [\text{HOOH}] \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{HBr}] \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{HBr}] \cdot [\text{Br}] \cdot [\text{Br}] \cdot [\text{Br}] \cdot [\text{Br}]} =$$

$$= k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4 \cdot k_5 \cdot k_6 \cdot k_7$$

de donde:

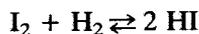
$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2 \cdot [\text{Br}_2]^2}{[\text{HBr}]^4 \cdot [\text{O}_2]}$$

11.2. *En un recipiente se introducen 2,94 moles de yodo y 8,10 moles de hidrógeno, estableciéndose el equilibrio cuando se han formado 5,60 moles de yoduro de hidrógeno. A la temperatura de la experiencia todas las sustancias son gases con moléculas diatómicas. Calcular:*

- las cantidades de yodo e hidrógeno que han reaccionado;
- la constante de equilibrio de la reacción.

**Solución:**

a) La reacción de equilibrio es:



Como para formar 2 moles de HI han de reaccionar 1 mol de I<sub>2</sub> y 1 mol de H<sub>2</sub>, para que se originen 5,60 moles de HI tendrán que reaccionar:

2,80 moles de I<sub>2</sub>  
2,80 moles de H<sub>2</sub>

b) Aplicando la ley de acción de masas:

$$\begin{aligned}
 K_c &= \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \\
 &= \frac{\left[ \left( \frac{5,60}{V} \right) \frac{\text{moles}}{1} \right]^2}{\left[ \left( \frac{2,94 - 2,80}{V} \right) \frac{\text{moles}}{1} \right] \cdot \left[ \left( \frac{8,10 - 2,80}{V} \right) \frac{\text{moles}}{1} \right]} = \\
 &= \frac{\frac{5,60^2}{V^2}}{\left( \frac{0,14}{V} \right) \cdot \left( \frac{5,30}{V} \right)} = \frac{5,60^2 \cdot V^2}{0,742 \cdot V^2} = \boxed{42,26}
 \end{aligned}$$

11.3. La constante  $K_c$  de equilibrio del problema anterior vale 50 cuando la reacción tiene lugar a 448 °C. ¿Cuánto yoduro de hidrógeno se formará al calentar a esa temperatura 1 mol de yodo y 2 moles de hidrógeno?

**Solución:** La reacción de equilibrio es:  $\text{I}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$ .

Moles de reactivos y de productos en el momento de iniciarse la reacción:

- a) de yodo: 1
- b) de hidrógeno: 2
- c) de yoduro de hidrógeno: 0

Moles de reactivos y de productos en el equilibrio, en el supuesto de que reaccionaron  $x$  moles de yodo con  $x$  moles de hidrógeno para formar  $2x$  moles de yoduro de hidrógeno:

- a) de yodo:  $1 - x$
- b) de hidrógeno:  $2 - x$
- c) de yoduro de hidrógeno:  $2x$

Aplicando la ley de acción de masas se tiene:

$$\begin{aligned}
 K_c &= \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{\left( \frac{2x}{V} \text{ moles/l} \right)^2}{\left( \frac{1-x}{V} \text{ moles/l} \right) \cdot \left( \frac{2-x}{V} \text{ moles/l} \right)} = \\
 &= \frac{4x^2}{(1-x) \cdot (2-x)} = 50
 \end{aligned}$$

de donde:  $x = 0,9345$  moles.

Por tanto, la cantidad de yoduro de hidrógeno formado será:

$$2x = 2 \cdot 0,9345 \text{ moles} = \boxed{1,869 \text{ moles de HI}}$$

11.4. Completar la siguiente tabla:

Reacción	2A	+	B	⇌	C	+	2D
N.º de moles iniciales	2		2		1		.....
N.º de moles que reaccionaron	.....		0,5		.....		.....
N.º de moles en el equilibrio	.....		.....		.....		.....

Calcular la constante de equilibrio para dicha reacción.

**Solución:** Teniendo en cuenta los conceptos fundamentales de equilibrio químico, la tabla anterior se puede completar de la forma siguiente:

Reacción	2A	+	B	⇌	C	+	2D
N.º de moles iniciales	2		2		1		.....
N.º de moles que reaccionaron	1		0,5		.....		.....
N.º de moles en el equilibrio	1		1,5		0,5		1

El valor de la constante de equilibrio para esta reacción es:

$$K_c = \frac{[C] \cdot [D]^2}{[A]^2 \cdot [B]} = \frac{0,5 \cdot 1^2}{1^2 \cdot 1,5} = \boxed{\frac{1}{3}}$$

11.5. A cierta temperatura y en un recipiente de 1 litro se encuentran en equilibrio 8 gramos de oxígeno, 8 gramos de dióxido de azufre y 40 gramos de trióxido de azufre.

- a) Calcular el valor de la constante de equilibrio  $K_c$  correspondiente a la reacción:  $2 \text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{SO}_{3(g)}$ .  
 b) ¿Se podría hallar con los datos del problema el valor de  $K_p$ ?

**Solución:**

- a) Las concentraciones en el equilibrio de las tres sustancias presentes son:

$$[\text{O}_2] = \frac{8 \text{ g O}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol O}_2}{32 \text{ g O}_2}}{1 \text{ l}} = \frac{1}{4} \text{ moles/l}$$

$$[\text{SO}_2] = \frac{8 \text{ g SO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol SO}_2}{64 \text{ g SO}_2}}{1 \text{ l}} = \frac{1}{8} \text{ moles/l}$$

$$[\text{SO}_3] = \frac{40 \text{ g SO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol SO}_3}{80 \text{ g SO}_3}}{1 \text{ l}} = \frac{1}{2} \text{ moles/l}$$

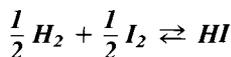
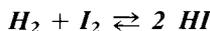
Por lo tanto:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{\left(\frac{1}{2} \text{ moles/l}\right)^2}{\left(\frac{1}{8} \text{ moles/l}\right)^2 \cdot \left(\frac{1}{4} \text{ moles/l}\right)} = \boxed{64}$$

- b) Como  $K_p = K_c \cdot (RT)^{-\Delta n}$  y  $\Delta n \neq 0$ , al no especificarse el valor de la temperatura **no se podrá calcular  $K_p$** .

11.6. *Las presiones parciales del  $\text{H}_2$ ,  $\text{I}_2$  y  $\text{HI}$ , en equilibrio a  $400^\circ\text{C}$ , son, respectivamente, 0,150, 0,384 y 1,850 atm.*

*Calcular las constantes  $K_p$  a esa temperatura para las reacciones:*



y sus inversas.

**Solución:**

- a) Para el equilibrio:  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$

$$K_p = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}} = \frac{(1,850 \text{ atm})^2}{0,150 \text{ atm} \cdot 0,384 \text{ atm}} = \boxed{59,42}$$

- b) Para el equilibrio:  $0,5 \text{ H}_2 + 0,5 \text{ I}_2 \rightleftharpoons \text{HI}$

$$K'_p = \frac{P_{\text{HI}}}{P_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{I}_2}^{1/2}} = \sqrt{K_p} = \sqrt{59,42} = \boxed{7,708}$$

- c) Para el equilibrio:  $2 \text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$

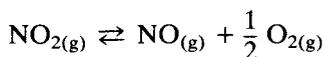
$$K''_p = \frac{1}{K_p} = \frac{1}{59,42} = \boxed{0,01683}$$

- d) Para el equilibrio:  $\text{HI} \rightleftharpoons 0,5 \text{ H}_2 + 0,5 \text{ I}_2$

$$K'''_p = \frac{1}{K'_p} = \sqrt{K''_p} = \frac{1}{7,708} = \sqrt{0,01683} = \boxed{0,1297}$$

11.7. *La disociación del dióxido de nitrógeno en monóxido de nitrógeno y oxígeno se realiza en un recipiente cerrado a  $327^\circ\text{C}$ . Las concentraciones de los tres gases en el equilibrio son 0,0146, 0,00382 y 0,00191 moles/l, respectivamente. Calcular las constantes  $K_c$  y  $K_p$  a esa temperatura.*

**Solución:** La ecuación de disociación del  $\text{NO}_2$  viene expresada por:



Por tanto:

$$K_c = \frac{[\text{NO}] \cdot [\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{NO}_2]} = \frac{0,00382 \text{ moles/l} \cdot (0,00191 \text{ moles/l})^{1/2}}{0,0146 \text{ moles/l}} = \boxed{0,01144}$$

Como  $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$  y, en este caso,  $\Delta n = 1/2$ , se tendrá:

$$K_p = 0,01144 \cdot \left(0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 600 \text{ K}\right)^{1/2} = \boxed{0,0802}$$

- 11.8. A 21 °C la constante de disociación para  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$  es 4,48. Calcular la concentración de  $\text{NO}_2$  en equilibrio con 0,36 moles/l de  $\text{N}_2\text{O}_4$  a 21 °C.

**Solución:** Como  $K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$ , tendremos que:

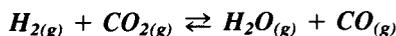
$$[\text{NO}_2] = \sqrt{K_c \cdot [\text{N}_2\text{O}_4]} = \sqrt{4,48 \cdot 0,36 \text{ moles/l}} = \boxed{1,27 \text{ moles/l}}$$

- 11.9. ¿En qué condiciones coincidirán numéricamente las constantes  $K_p$  y  $K_c$ ?

**Solución:** Cuando  $\Delta n = 0$ , puesto que:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = K_c \cdot (RT)^0 = K_c \cdot 1 = K_c$$

- 11.10. A 2 000 K se encuentran en equilibrio en un recipiente de 2 litros 2,90 gramos de hidrógeno, 0,1145 moles de dióxido de carbono, 1,539 gramos de agua y 8,55 moles de monóxido de carbono. Calcular los valores de  $K_c$ ,  $K_p$  y  $K_\chi$  para la reacción:



**Solución:** Como  $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = K_\chi \cdot P^{\Delta n}$ , y en este caso:  $\Delta n = 0$ , resulta:

$$K_p = K_c = K_\chi$$

Las concentraciones de cada una de las especies presentes en el equilibrio son:

$$[\text{H}_2] = \frac{2,90 \text{ g H}_2}{2 \text{ l}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \text{ g H}_2} = 0,725 \text{ moles/l}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1,539 \text{ g H}_2\text{O}}{2 \text{ l}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} = 0,04275 \text{ moles/l}$$

$$[\text{CO}_2] = \frac{0,1145 \text{ moles CO}_2}{2 \text{ l}} = 0,05725 \text{ moles/l}$$

$$[\text{CO}] = \frac{8,55 \text{ moles CO}}{2 \text{ l}} = 4,275 \text{ moles/l}$$

Por tanto:

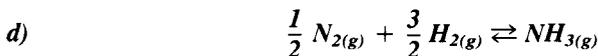
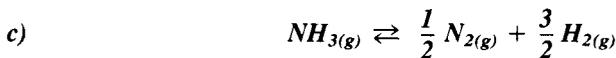
$$K_c = K_p = K_x = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CO}]}{[\text{H}_2] \cdot [\text{CO}_2]} = \frac{(0,04275 \text{ moles/l}) \cdot (4,275 \text{ moles/l})}{(0,725 \text{ moles/l}) \cdot (0,05725 \text{ moles/l})} = \boxed{4,40}$$

11.11. A 2 000 K la constante de equilibrio  $K_c$  para la reacción  $2 \text{O}_3 \rightleftharpoons 3 \text{O}_2$  vale  $K_c = 2,54 \cdot 10^{12}$ . Calcular el valor de  $K_p$ .

Solución:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = 2,54 \cdot 10^{12} \left( 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 2\,000 \text{ K} \right)^1 = \boxed{4,17 \cdot 10^{14}}$$

11.12. Al analizar una mezcla en equilibrio de nitrógeno, hidrógeno y amoníaco, contenida en el interior de un matraz a 1 000 K, obtenemos los siguientes resultados:  $[\text{N}_2] = 1,03 \text{ moles/l}$ ;  $[\text{H}_2] = 1,62 \text{ moles/l}$ ;  $[\text{NH}_3] = 0,102 \text{ moles/l}$ . Calcular, a dicha temperatura, los valores de las constantes de equilibrio  $K_c$  correspondientes a las reacciones:



Solución:

a)

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{(0,102 \text{ moles/l})^2}{1,03 \text{ moles/l} \cdot (1,62 \text{ moles/l})^3} = \boxed{2,38 \cdot 10^{-3}}$$

b)

$$K'_c = \frac{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{1,03 \text{ moles/l} \cdot (1,62 \text{ moles/l})^3}{(0,102 \text{ moles/l})^2} = \boxed{4,21 \cdot 10^2}$$

c)

$$K''_c = \frac{[\text{N}_2]^{1/2} \cdot [\text{H}_2]^{3/2}}{[\text{NH}_3]} = \frac{(1,03 \text{ moles/l})^{1/2} \cdot (1,62 \text{ moles/l})^{3/2}}{0,102 \text{ moles/l}} = \boxed{20,5}$$

d)

$$K'''_c = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{N}_2]^{1/2} \cdot [\text{H}_2]^{3/2}} = \frac{0,102 \text{ moles/l}}{(1,03 \text{ moles/l})^{1/2} \cdot (1,62 \text{ moles/l})^{3/2}} = \boxed{4,9 \cdot 10^{-2}}$$

Obsérvese cómo  $K_c = \frac{1}{K'_c} \doteq \frac{1}{K''_c} = K_c'''^2$

- 11.13. Se observa que en un recipiente de 2 litros a 1 000 K existen, una vez alcanzado el equilibrio, 2 moles de nitrógeno, 3 moles de hidrógeno y una cierta cantidad de amoníaco. ¿Cuál es ésta? La constante de equilibrio  $K_c$  para la reacción  $N_{2(g)} + 3 H_{2(g)} \rightleftharpoons 2 NH_{3(g)}$  a 1 000 K es  $2,37 \cdot 10^{-3}$ .

**Solución:** Como:

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3} = 2,37 \cdot 10^{-3}$$

$$[N_2] = \frac{2 \text{ moles } N_2}{2 \text{ l}} = 1 \text{ mol/l}$$

$$[H_2] = \frac{3 \text{ moles } H_2}{2 \text{ l}} = 1,5 \text{ moles/l}$$

resulta:

$$\begin{aligned} [NH_3] &= \sqrt{K_c \cdot [N_2] \cdot [H_2]^3} = \sqrt{2,37 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \text{ mol/l} \cdot (1,5 \text{ moles/l})^3} = \\ &= 0,0894 \text{ moles } NH_3/l \end{aligned}$$

Por lo tanto, la cantidad de amoníaco que se encuentra en el equilibrio será:

$$2 \text{ l} \cdot \frac{0,0894 \text{ moles } NH_3}{1 \text{ l}} \cdot \frac{17 \text{ g } NH_3}{1 \text{ mol } NH_3} = \boxed{3,04 \text{ gramos de } NH_3}$$

- 11.14. En un recipiente cerrado de  $72,6 \text{ cm}^3$  de capacidad introducimos  $3,00$  gramos de pentacloruro de fósforo. ¿Cuál será la composición de la mezcla gaseosa en equilibrio a  $760 \text{ K}$ , sabiendo que a dicha temperatura la constante  $K_c$  correspondiente a la reacción  $PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$  es  $33,3$ .

**Solución:** La concentración inicial de pentacloruro de fósforo en el recipiente es:

$$[PCl_5] = \frac{3,00 \text{ g } PCl_5}{72,6 \text{ cm}^3} \cdot \frac{1 \text{ mol } PCl_5}{208,24 \text{ g } PCl_5} \cdot \frac{1 \text{ 000 cm}^3}{1 \text{ l}} = 0,1984 \text{ moles/l}$$

Si al alcanzarse el equilibrio se descompusieron  $x$  moles/l de  $PCl_5$ , se habrán formado  $x$  moles/l de  $PCl_3$  y de  $Cl_2$ , con lo que, al aplicar al equilibrio la ley de acción de masas, tenemos:

$$K_c = \frac{[PCl_3] \cdot [Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{x \cdot x}{0,1984 - x} = \frac{x^2}{0,1984 - x} = 33,3$$

ecuación de segundo grado que, resuelta, conduce a  $x = 0,1971$  moles/l; con lo que:

$$[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = x = 0,1971 \text{ moles/l}$$

$$[\text{PCl}_5] = 0,1984 - x = 0,1984 - 0,1971 = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ moles/l}$$

La escasa exactitud que hemos obtenido en el valor de la concentración de  $\text{PCl}_5$  nos hace dudar de la fiabilidad del resultado. Para obviar esta dificultad, podemos suponer que la reacción se verifica en el sentido opuesto, tras descomponerse los 0,1984 moles/l de  $\text{PCl}_5$  originando 0,1984 moles/l de  $\text{PCl}_3$  y de  $\text{Cl}_2$ , con lo que en el nuevo equilibrio tendremos:

$$[\text{PCl}_5] = x$$

$$[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,1984 - x$$

Aplicando a este equilibrio la ley de acción de masas, resulta:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{(0,1984 - x) \cdot (0,1984 - x)}{x} = \frac{(0,1984 - x)^2}{x} \approx 33,3$$

Como  $x \ll 0,1984$ , se puede despreciar frente a 0,1984, con lo que la ecuación anterior queda reducida a:

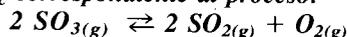
$$\frac{0,1984^2}{x} = 33,3$$

Esta última ecuación da como resultado  $x \approx 0,00118$ . Por lo tanto:

$$[\text{PCl}_5] = x = 0,00118 \text{ moles/l}$$

$$[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,1984 - x = 0,1984 - 0,00118 = 0,1972 \text{ moles/l}$$

- 11.15. Si se introduce 1 mol de trióxido de azufre en un recipiente de 1 litro, al alcanzarse el equilibrio se han formado 0,60 moles de dióxido de azufre. Calcular el valor de la constante  $k_c$  correspondiente al proceso:



**Solución:** Tabulemos los datos del problema:

Reacción	$2 \text{SO}_{3(g)} \rightleftharpoons 2 \text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$		
Concentraciones iniciales (moles/l)	1	0	0
Concentraciones en el equilibrio (moles/l)	0,40	0,60	0,30

El valor de la constante  $K_c$  será:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2} = \frac{(0,60 \text{ moles/l})^2 \cdot (0,30 \text{ moles/l})}{(0,40 \text{ moles/l})^2} = \boxed{0,675}$$

- 11.16. Si en un recipiente de 2 litros de capacidad se hacen reaccionar 0,5 moles de hidrógeno con 0,5 moles de yodo, al alcanzarse el equilibrio se forman 0,78 moles de yoduro de hidrógeno. Hallar el valor de la constante  $K_c$  para la reacción:  $2 \text{HI}_{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$ .

**Solución:** Procediendo de forma similar al problema anterior, y teniendo en cuenta que para formarse 0,78 moles de yoduro de hidrógeno necesitan reaccionar  $0,78/2 = 0,39$  moles de hidrógeno y 0,39 moles de yodo, resulta:

Reacción	$2 \text{HI}_{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$
Moles iniciales	0                      0,5                      0,5
Moles en el equilibrio	0,78                      0,11                      0,11

Calculemos, ahora, el valor de  $K_c$ :

$$K_c = \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{\left(\frac{0,11}{2} \text{ moles/l}\right) \cdot \left(\frac{0,11}{2} \text{ moles/l}\right)}{\left(\frac{0,78}{2} \text{ moles/l}\right)^2} = \boxed{1,99 \cdot 10^{-2}}$$

- 11.17. El pentacloruro de fósforo se descompone, al calentarlo, en tricloruro de fósforo y cloro. Calcular el grado de disociación y la presión parcial de las tres sustancias, si la densidad de la mezcla de equilibrio respecto del hidrógeno es 70 a 200 °C y a 1 atm técnica de presión.

**Solución:** La reacción de disociación del pentacloruro de fósforo es:



y la densidad del vapor del  $\text{PCl}_5$  parcialmente disociado a 200 °C y 1 atm técnica de presión:

$$\rho = 70 \cdot \frac{2,016 \text{ g/mol}}{22,414 \text{ l/mol}} \cdot \frac{0,96778 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} \cdot \frac{273 \text{ K}}{473 \text{ K}} = 3,517 \text{ g/l}$$

Si  $\alpha$  es el grado de disociación, 1 mol de  $\text{PCl}_5$  dará lugar a  $\alpha$  moles de  $\text{PCl}_3$  y también  $\alpha$  moles de  $\text{Cl}_2$ , quedando sin disociar  $(1 - \alpha)$  moles de  $\text{PCl}_5$ . O, lo que es lo mismo, 1 mol inicial de  $\text{PCl}_5$  se transforma en  $(1 + \alpha)$  moles de la mezcla gaseosa en equilibrio:  $[(1 - \alpha) + \alpha + \alpha] = 1 + \alpha$ .

Si existían inicialmente  $n$  moles de  $\text{PCl}_5$ , en el equilibrio se tendrán

$n \cdot (1 + \alpha)$  moles de mezcla gaseosa; en cuyo caso la ecuación general de los gases toma la forma:

$$P \cdot V = (1 + \alpha) \cdot n \cdot R \cdot T$$

y, por tanto:

$$1 + \alpha = \frac{P \cdot V}{n \cdot R \cdot T} = \frac{P \cdot V}{a/M \cdot R \cdot T} = \frac{P \cdot M}{\rho \cdot R \cdot T}$$

Sustituyendo datos:

$$1 + \alpha = \frac{0,96778 \text{ atm} \cdot 208,26 \text{ g/mol}}{3,517 \text{ g/l} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 473 \text{ K}} = 1,477$$

de donde:

$$\alpha = 0,477$$

La presión parcial del  $\text{PCl}_5$  vendrá dada por la fórmula de Dalton:

$$P_{\text{PCl}_5} = \chi_{\text{PCl}_5} \cdot P = \frac{n \cdot (1 - \alpha)}{n \cdot (1 + \alpha)} \cdot P = \frac{0,523}{1,477} \cdot 0,96778 \text{ atm} = 0,3427 \text{ atm}$$

La presión parcial del  $\text{Cl}_2$  y la del  $\text{PCl}_3$  serán iguales al coincidir el número de moles de ambas sustancias. Por tanto:

$$P_{\text{PCl}_3} = P_{\text{Cl}_2} = \frac{n \cdot \alpha}{n \cdot (1 + \alpha)} \cdot P = \frac{0,477}{1,477} \cdot 0,96778 \text{ atm} = 0,3125 \text{ atm}$$

**11.18.** A  $400^\circ\text{C}$  y  $10 \text{ atm}$ , el amoníaco está disociado en un 98 % en sus elementos. Calcular  $K_p$  y  $K_c$  para ese equilibrio.

**Solución:** Hemos de suponer que tales constantes corresponden al equilibrio:



Si llamamos  $\alpha$  al grado de disociación y suponemos que inicialmente había  $2n$  moles de  $\text{NH}_3$ , al alcanzarse el equilibrio el número de moles de cada una de las sustancias presentes será:

- a) para el amoníaco:  $2n \cdot (1 - \alpha)$ ;
- b) para el nitrógeno:  $n \cdot \alpha$ ;
- c) para el hidrógeno:  $3n \cdot \alpha$ ,

siendo el número total de moles en el equilibrio:

$$2n \cdot (1 - \alpha) + n \cdot \alpha + 3n \cdot \alpha = 2n \cdot (1 + \alpha)$$

En consecuencia:

$$\chi_{\text{NH}_3} = \frac{2n \cdot (1 - \alpha)}{2n \cdot (1 + \alpha)} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$$

$$\chi_{\text{N}_2} = \frac{n \cdot \alpha}{2n \cdot (1 + \alpha)} = \frac{\alpha}{2 \cdot (1 + \alpha)}$$

$$\chi_{\text{H}_2} = \frac{3n \cdot \alpha}{2n \cdot (1 + \alpha)} = \frac{3\alpha}{2 \cdot (1 + \alpha)}$$

Por tanto:

$$K_p = \frac{\chi_{\text{N}_2} \cdot \chi_{\text{H}_2}^3}{\chi_{\text{NH}_3}^2} \cdot p^2 = \frac{\frac{\alpha}{2 \cdot (1 + \alpha)} \cdot \left(\frac{3\alpha}{2(1 + \alpha)}\right)^3}{\left(\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}\right)^2} \cdot p^2 =$$
$$= \frac{27 \cdot \alpha^4}{16 \cdot (1 - \alpha^2)^2} \cdot p^2 = \frac{27 \cdot 0,98^4}{16 \cdot 0,0396^2} \cdot (10 \text{ atm})^2 = \boxed{9,926 \cdot 10^4}$$

Y como  $K_c = \frac{K_p}{(R \cdot T)^{\Delta n}}$ , resulta:

$$K_c = \frac{9,926 \cdot 10^4}{\left(0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 673 \text{ K}\right)^2} = \boxed{32,6}$$

**Nota:** Obsérvese que, según la ecuación propuesta,  $\Delta n = 3 + 1 - 2 = 2$ .

**11.19.** (\*) *En un matraz de 1 litro se introducen 0,1 moles de pentacloruro de fósforo y se calienta a 250 °C. A esta temperatura el grado de disociación del pentacloruro de fósforo en tricloruro de fósforo y cloro es de 0,48. Calcular:*

- la presión en el interior del matraz;
- el número de moles de cada componente en el equilibrio;
- el valor de la constante  $K_c$  correspondiente al proceso:



**Solución:**

a) y b) Si designamos por  $\alpha$  el grado de disociación del pentacloruro de fósforo, el número de moles de cada componente en el equilibrio será:

$$n_{\text{PCl}_5} = n \cdot (1 - \alpha) = 0,1 \text{ moles} \cdot (1 - 0,48) = \boxed{0,052 \text{ moles PCl}_5}$$

$$n_{\text{PCl}_3} = n \cdot \alpha = 0,1 \text{ moles} \cdot 0,48 = \boxed{0,048 \text{ moles de PCl}_3}$$

$$n_{\text{Cl}_2} = n \cdot \alpha = 0,1 \text{ moles} \cdot 0,48 = \boxed{0,048 \text{ moles de Cl}_2}$$

El número total de moles existentes en el matraz en el momento de alcanzarse el equilibrio es:

$$n = \Sigma n_i = 0,052 \text{ moles} + 0,048 \text{ moles} + 0,048 \text{ moles} = 0,148 \text{ moles}$$

Aplicando la ecuación de estado de los gases perfectos, podemos obtener la presión en el interior del matraz:

$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,148 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 523 \text{ K}}{1 \text{ l}} = \boxed{6,347 \text{ atm}}$$

c) El valor de  $K_c$  será:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{(0,048 \text{ moles/l}) \cdot (0,048 \text{ moles/l})}{0,052 \text{ moles/l}} = \boxed{0,044}$$

- 11.20. (\*) Calentando a  $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$  en un recipiente cerrado una mezcla de 3 moles de  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  y 1 mol de  $\text{H}_{2(\text{g})}$ , se alcanza el equilibrio cuando se han formado 0,8 moles de  $\text{CO}_{(\text{g})}$  e igual cantidad de vapor de agua. Calcular el valor de la constante de equilibrio  $K_c$ .

Solución:

Reacción	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	$+$	$\text{H}_{2(\text{g})}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}_{(\text{g})}$	$+$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$
Moles iniciales	3		1		0		0
Moles en el equilibrio	2,2		0,2		0,8		0,8

El valor de la constante de equilibrio  $K_c$  será:

$$K_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{(0,8 \text{ moles/l}) \cdot (0,8 \text{ moles/l})}{(2,2 \text{ moles/l}) \cdot (0,2 \text{ moles/l})} = \boxed{1,45}$$

- 11.21. A una cierta temperatura, el valor de la constante de equilibrio para la reacción:  $\text{PCl}_{5(\text{g})} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(\text{g})} + \text{Cl}_{2(\text{g})}$  es 0,045. Si a esa temperatura introducimos 1 mol de  $\text{PCl}_5$  en un recipiente de 1 litro, hallar las concentraciones de cada una de las especies presentes en el equilibrio.

Solución:

Reacción	$\text{PCl}_{5(\text{g})}$	$\rightleftharpoons$	$\text{PCl}_{3(\text{g})}$	$+$	$\text{Cl}_{2(\text{g})}$
Concentraciones iniciales (moles/l)	1		0		0
Concentraciones en el equilibrio (moles/l)	$1 - x$		$x$		$x$

Aplicando la ley de acción de masas, tenemos:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{x \cdot x}{1 - x} = \frac{x^2}{1 - x} = 0,045$$

La resolución de esta ecuación da como resultado:  $x = 0,19$ .

Por consiguiente, en el momento del equilibrio:

$$\boxed{[\text{PCl}_5] = 1 - x = 0,81 \text{ moles/l; } [\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = x = 0,19 \text{ moles/l}}$$

- 11.22. *Se introdujo en un recipiente de 10 litros 1 mol de  $\text{PCl}_{5(g)}$ . Hallar la constante del equilibrio de disociación del  $\text{PCl}_5$  en  $\text{PCl}_{3(g)}$  y  $\text{Cl}_{2(g)}$ , sabiendo que alcanzando el equilibrio quedan 0,3 moles de pentacloruro sin disociar.*

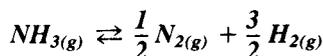
**Solución:**

Reacción	$\text{PCl}_{5(g)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{PCl}_{3(g)}$	+	$\text{Cl}_{2(g)}$
Moles iniciales	1		0		0
Moles en el equilibrio	0,3		0,7		0,7
Concentraciones en el equilibrio (moles/l)	0,03		0,07		0,07

El valor de la constante  $K_c$  será:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{(0,07 \text{ moles/l}) \cdot (0,07 \text{ moles/l})}{0,03 \text{ moles/l}} = \boxed{0,163}$$

- 11.23. *Sabiendo que a 600 K la constante de equilibrio para la reacción:*



*es  $K_c = 0,395$ , calcular las concentraciones de amoníaco, nitrógeno e hidrógeno de la mezcla gaseosa en equilibrio, existente en el interior de un matraz de 1 litro de capacidad, en el que se han inyectado 2,65 gramos de amoníaco a 600 K.*

**Solución:** Al comienzo se inyectan en el matraz:

$$2,65 \text{ g NH}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17 \text{ g NH}_3} = 0,156 \text{ moles de NH}_3$$

lo que equivale a una concentración molar de 0,156 moles/l.

Tabulemos, ahora, los datos del problema:

Reacción	$\text{NH}_3(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g})$	+	$\frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g})$
Concentraciones iniciales (moles/l)	0,156		0		0
Concentraciones en el equilibrio (moles/l)	$0,156 - x$		$\frac{1}{2} x$		$\frac{3}{2} x$

Aplicando la ley de acción de masas, tenemos:

$$K_c = \frac{[\text{N}_2]^{1/2} \cdot [\text{H}_2]^{3/2}}{[\text{NH}_3]} = \frac{\left(\frac{1}{2} x\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{3}{2} x\right)^{3/2}}{0,156 - x} =$$

$$= \frac{1,30 x^2}{0,156 - x} = 0,395$$

La resolución de esta ecuación de segundo grado conduce a:  $x = 0,114$ .

Por tanto, en el equilibrio:

$$[\text{NH}_3] = 0,156 - x = 0,156 - 0,114 = \boxed{0,042 \text{ moles/l}}$$

$$[\text{N}_2] = \frac{1}{2} x = \frac{1}{2} \cdot 0,114 = \boxed{0,057 \text{ moles/l}}$$

$$[\text{H}_2] = \frac{3}{2} x = \frac{3}{2} \cdot 0,114 = \boxed{0,171 \text{ moles/l}}$$

11.24. Para la reacción química:  $2 \text{NO}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})}$ , la relación entre las constantes de equilibrio  $K_c$  y  $K_p$  es:

- $K_p = K_c/RT$ ;
- $K_p = K_c \cdot (RT)^3$ ;
- $K_p = K_c \cdot (RT)^2$ ;
- $K_p = K_c^{2/3}$ ;
- $K_p = K_c \cdot RT$

Señalar la respuesta correcta.

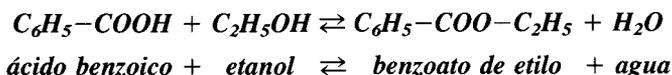
**Solución:** Como  $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$  y en este caso  $\Delta n = + 1$ . la respuesta correcta es la e).

11.25. La constante de equilibrio para la reacción:  $2 \text{SO}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{SO}_{3(\text{g})}$  es  $K_c = 800$  a  $800^\circ \text{C}$ . Calcular el valor de  $K_p$  a dicha temperatura.

**Solución:** Para esta reacción se cumple que  $\Delta n = -1$ , y como  $T = 800^\circ \text{C} \equiv 1073 \text{ K}$ , resulta:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = 800 \cdot \left(0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 1073 \text{ K}\right)^{-1} = \boxed{9,09}$$

11.26. Sea el equilibrio:



Cuando a cierta temperatura se mezclan 1 mol de ácido y 1 mol de etanol se obtiene solamente medio mol del éster.

- a) Calcular la constante de equilibrio  $K_c$  a esa temperatura.  
b) Determinar la composición de equilibrio si se mezclan inicialmente 6 moles de ácido benzoico y 4 moles de etanol.

**Solución:**

- a) Al alcanzar el equilibrio existirá medio mol de cada una de las sustancias presentes, tal como se deduce de la ecuación propuesta.

Por tanto, si llamamos  $V$  al volumen total que ocupan las sustancias presentes en el proceso, se tiene:

$$\text{— Concentración molar de ácido benzoico} = \frac{0,5}{V} \text{ moles/l}$$

$$\text{— Concentración molar de etanol} = \frac{0,5}{V} \text{ moles/l}$$

$$\text{— Concentración molar de benzoato de etilo} = \frac{0,5}{V} \text{ moles/l}$$

$$\text{— Concentración molar de agua} = \frac{0,5}{V} \text{ moles/l}$$

Por consiguiente:

$$K_c = \frac{[C_6H_5-COO-C_2H_5] \cdot [H_2O]}{[C_6H_5-COOH] \cdot [C_2H_5OH]} = \frac{\frac{0,5}{V} \cdot \frac{0,5}{V}}{\frac{0,5}{V} \cdot \frac{0,5}{V}} = \boxed{1}$$

- b) Si designamos por  $x$  el número de moles del benzoato de etilo obtenido, en el equilibrio se cumplirá que:

$$\text{— N.º de moles de benzoato de etilo} = x;$$

$$\text{— N.º de moles de agua} = x;$$

$$\text{— N.º de moles de ácido benzoico} = 6 - x;$$

$$\text{— N.º de moles de etanol} = 4 - x.$$

Aplicando la expresión general de  $K_c$  y recordando que, en este caso, su valor es 1:

$$1 = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{6-x}{V} \cdot \frac{4-x}{V}} = \frac{x^2}{(6-x) \cdot (4-x)}$$

de donde:  $x = 2,4$ .

Por tanto, la composición de equilibrio será:

N.º de moles de benzoato de etilo = 2,4  
N.º de moles de agua = 2,4  
N.º de moles de ácido benzoico = 3,6  
N.º de moles de etanol = 1,6

11.27. (\*) *La reacción entre el etanol y el ácido acético tiene lugar de modo que se establece un estado de equilibrio:*



*Se prepara una mezcla de 1 mol de ácido acético y 1 mol de etanol y se llega a un estado de equilibrio, a la temperatura de 20 °C, tal que la mezcla contiene 2/3 de mol de éster y 2/3 de mol de agua.*

- ¿Cuántos moles de alcohol y de ácido quedarán sin reaccionar en el equilibrio?*
- ¿Qué valor tendrá la constante de equilibrio?*
- ¿Qué sucedería si una vez alcanzado el estado de equilibrio se añadiera a la mezcla más alcohol?*
- Recordando que el ácido sulfúrico tiene una gran afinidad para el agua y la elimina prácticamente del medio, ¿qué acción ejercerá la adición de dicho ácido?*
- ¿Podría decirse que esta acción es catalítica?*

**Solución:**

- a) Si al alcanzarse el equilibrio la mezcla contiene 2/3 de mol de éster y 2/3 de mol de agua, eso significa que habrán reaccionado 2/3 de mol de ácido acético y 2/3 de mol de etanol, quedando sin reaccionar:

1/3 de mol de ácido acético y 1/3 de mol de etanol.

En resumen:

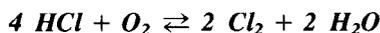
Reacción	Etanol + ác. acético $\rightleftharpoons$ acet. etilo + agua			
Moles iniciales	1	1	0	0
Moles en el equilibrio	1/3	1/3	2/3	2/3

- b) La constante de equilibrio valdrá:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}] \cdot [\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}]} =$$
$$= \frac{\left(\frac{2/3}{V} \text{ moles/l}\right) \cdot \left(\frac{2/3}{V} \text{ moles/l}\right)}{\left(\frac{1/3}{V} \text{ moles/l}\right) \cdot \left(\frac{1/3}{V} \text{ moles/l}\right)} = \frac{\frac{2}{3} \cdot \frac{2}{3}}{\frac{1}{3} \cdot \frac{1}{3}} = \boxed{4,0}$$

- c) De acuerdo con el principio de Le Chatelier, **el equilibrio se desplazará hacia la derecha.**
- d) Ya que disminuye la concentración de uno de los productos de la reacción (agua), **el equilibrio se desplazará hacia la derecha.**
- e) Aunque el ácido sulfúrico cataliza la reacción de esterificación, hay que considerar también su acción deshidratante, que desplaza el equilibrio hacia la derecha.

11.28. *La obtención de cloro mediante el proceso Deacon tiene lugar por medio de la siguiente reacción que se verifica en fase gaseosa:*



- a) *Hallar la expresión de la constante de equilibrio  $K_p$  en función de la presión total y de la fracción  $x$  de cloruro de hidrógeno y de oxígeno que se transforma.*
- b) *Si a  $390^\circ\text{C}$  se mezclan 0,080 moles de HCl y 0,100 moles de  $\text{O}_2$  se forman, a la presión total de 1 atmósfera, 0,0332 moles de cloro. Hallar el valor de  $K_p$  a esta temperatura y el volumen del recipiente que contiene la mezcla.*

**Solución:**

- a) Si es  $x$  la fracción transformada, por cada  $x$  moles de oxígeno que se transformen, se originarán  $2x$  moles de cloro y  $2x$  moles de agua, y quedarán sin transformar  $(1 - x)$  moles de oxígeno y  $4 \cdot (1 - x)$  moles de HCl. El número total de moles presentes será:

$$4 \cdot (1 - x) + 1 - x + 2x + 2x = 5 - x$$

Por tanto:

$$P_{\text{Cl}_2} = \chi_{\text{Cl}_2} \cdot P = \frac{2x}{5 - x} \cdot P$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \chi_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P = \frac{2x}{5 - x} \cdot P$$

$$P_{\text{O}_2} = \chi_{\text{O}_2} \cdot P = \frac{1 - x}{5 - x} \cdot P$$

$$P_{\text{HCl}} = \chi_{\text{HCl}} \cdot P = \frac{4 \cdot (1 - x)}{5 - x} \cdot P$$

En consecuencia:

$$K_p = \frac{P_{\text{Cl}_2}^2 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{HCl}}^4 \cdot P_{\text{O}_2}} = \frac{\left[ \frac{2x}{5 - x} \cdot P \right]^2 \cdot \left[ \frac{2x}{5 - x} \cdot P \right]^2}{\left[ \frac{4 \cdot (1 - x)}{5 - x} \cdot P \right]^4 \cdot \frac{1 - x}{5 - x} \cdot P} =$$

$$= \frac{x^4 \cdot (5 - x)}{16 \cdot (1 - x)^5 \cdot P} = K_p$$

- b) Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción, se puede calcular fácilmente el número de moles de cada gas presentes en el equilibrio:

Reacción	$4 \text{ HCl} + \text{ O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ Cl}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$			
Moles iniciales	0,080	0,100	0	0
Moles en el equilibrio	0,0136	0,0834	0,0332	0,0332

El número total de moles es:

$$n = \Sigma n_i = 0,0136 \text{ moles} + 0,0834 \text{ moles} + 0,0332 \text{ moles} + 0,0332 \text{ moles} = 0,1634 \text{ moles}$$

y la presión parcial de cada gas:

$$P_{\text{HCl}} = \chi_{\text{HCl}} \cdot P = \frac{n_{\text{HCl}}}{n} \cdot P = \frac{0,0136}{0,1634} \cdot 1 \text{ atm} = 0,08323 \text{ atm}$$

$$P_{\text{O}_2} = \chi_{\text{O}_2} \cdot P = \frac{n_{\text{O}_2}}{n} \cdot P = \frac{0,0834}{0,1634} \cdot 1 \text{ atm} = 0,5104 \text{ atm}$$

$$P_{\text{Cl}_2} = \chi_{\text{Cl}_2} \cdot P = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{n} \cdot P = \frac{0,0332}{0,1634} \cdot 1 \text{ atm} = 0,2032 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \chi_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n} \cdot P = \frac{0,0332}{0,1634} \cdot 1 \text{ atm} = 0,2032 \text{ atm}$$

Por tanto:

$$K_p = \frac{P_{\text{Cl}_2}^2 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{HCl}}^4 \cdot P_{\text{O}_2}} = \frac{(0,2032 \text{ atm})^2 \cdot (0,2032 \text{ atm})^2}{(0,08323 \text{ atm})^4 \cdot (0,5104 \text{ atm})} = \boxed{69,6}$$

Aplicando la ecuación de estado de los gases perfectos, tenemos:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,1634 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 663 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = \boxed{8,883 \text{ l}}$$

1.29. A 27 °C y 1 atmósfera de presión la constante correspondiente al equilibrio de disociación del  $\text{N}_2\text{O}_4$  [ $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{ NO}_2(\text{g})$ ] vale:  $K_p = 0,17$ .

- Hallar el grado de disociación del  $\text{N}_2\text{O}_4$  en estas condiciones.
- Ídem, a 27 °C y 2 atmósferas de presión.
- Ídem, cuando a 27 °C se introducen en un recipiente de 40 litros 69 gramos de  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

**Solución:**

- a) Sea  $\alpha$  el grado de disociación. Por cada mol de  $N_2O_4$  inicialmente presente, tendremos al alcanzar el equilibrio  $2\alpha$  moles de  $NO_2$  y  $(1 - \alpha)$  moles de  $N_2O_4$  sin disociar, con lo que el número total de moles —por cada mol inicial— será:  $1 - \alpha + 2\alpha = 1 + \alpha$ .

Por tanto:

$$P_{NO_2} = \chi_{NO_2} \cdot P = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} \cdot P$$

$$P_{N_2O_4} = \chi_{N_2O_4} \cdot P = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \cdot P$$

De ahí que:

$$K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1 + \alpha} \cdot P\right)^2}{\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \cdot P} = \frac{4\alpha^2 \cdot P}{1 - \alpha^2}$$

Si la presión es de 1 atmósfera:  $K_p = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2}$ , de donde:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4 + K_p}} = \sqrt{\frac{0,17}{4 + 0,17}} = 0,20 = \boxed{20\%}$$

- b) Si  $P = 2$  atm,  $K_p = \frac{8\alpha^2}{1 - \alpha^2}$ . Por tanto:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{8 + K_p}} = \sqrt{\frac{0,17}{8 + 0,17}} = 0,144 = \boxed{14,4\%}$$

- c) En el recipiente se introducen:

$$69 \text{ g de } N_2O_4 \cdot \frac{1 \text{ mol } N_2O_4}{92 \text{ g } N_2O_4} = 0,75 \text{ moles de } N_2O_4$$

En el momento de alcanzarse el equilibrio existirán un total de  $0,75 \cdot (1 + \alpha)$  moles gaseosos, con lo que la presión en el interior del recipiente será:

$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,75 \cdot (1 + \alpha) \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K}}{40 \text{ l}} =$$

$$= 0,46125 \cdot (1 + \alpha) \text{ atm}$$

Si sustituimos este valor de la presión en la ecuación:

$$K_p = \frac{4 \cdot \alpha^2 \cdot P}{1 - \alpha^2}$$

resulta:

$$K_p = \frac{4\alpha^2 \cdot 0,46125 \cdot (1 + \alpha)}{1 - \alpha^2} = \frac{1,845 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} = 0,17$$

de donde:  $1,845 \alpha^2 + 0,17 \alpha - 0,17 = 0$ .

La resolución de esta ecuación de segundo grado conduce a:

$$\alpha = 0,261 = \boxed{26,1 \%}$$

- 11.30. Sabiendo que a  $35^\circ\text{C}$  la constante  $K_p$  para la disociación del  $\text{N}_2\text{O}_4$  vale  $K_p = 0,32$ , calcular la presión a la que el  $\text{N}_2\text{O}_4$  se encuentra a esta temperatura disociado en un 40 %.

**Solución:** Según vimos en los ejercicios anteriores, para la disociación del  $\text{N}_2\text{O}_4$  se cumple que:

$$K_p = \frac{4\alpha^2 \cdot P}{1 - \alpha^2}$$

de donde:

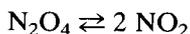
$$P = K_p \cdot \frac{1 - \alpha^2}{4\alpha^2}$$

Por tanto, si  $\alpha = 0,4$ :

$$P = 0,32 \cdot \frac{1 - 0,4^2}{4 \cdot 0,4^2} = \boxed{0,42 \text{ atm}}$$

- 11.31. Hallar el volumen de un recipiente que contiene 1 gramo de  $\text{N}_2\text{O}_4$  a la temperatura de  $45^\circ\text{C}$  y a 2 atmósferas de presión. Las constantes  $K_c$  y  $K_p$  correspondientes a la disociación del  $\text{N}_2\text{O}_4$  a esta temperatura son, respectivamente,  $2,577 \cdot 10^{-2}$  y 0,672.

**Solución:** Para la reacción de disociación del  $\text{N}_2\text{O}_4$ :



$$K_p = \frac{4 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha^2} \cdot P \quad [1]$$

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(c \cdot 2\alpha)^2}{c \cdot (1 - \alpha)} = \frac{4 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \cdot c \quad [2]$$

Sustituyendo en la primera ecuación, resulta:

$$0,672 = \frac{4 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha^2} \cdot 2 \text{ atm}$$

de donde:  $\alpha = 0,2784$ .

De las ecuaciones [1] y [2], obtenemos:

$$c = \frac{K_c \cdot P}{K_p \cdot (1 + \alpha)} = \frac{2,577 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \text{ atm}}{0,672 \cdot 1,2784} = 0,06 \text{ moles/l}$$

En consecuencia:

$$V = 1 \text{ g N}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol N}_2\text{O}_4}{92 \text{ g N}_2\text{O}_4} \cdot \frac{1 \text{ l}}{0,06 \text{ moles N}_2\text{O}_4} = \boxed{0,181 \text{ litros}}$$

**11.32.** A 150 °C y 200 atmósferas de presión, el amoníaco se disocia un 30 % en sus elementos [ $2 \text{ NH}_{3(g)} \rightleftharpoons \text{N}_{2(g)} + 3 \text{ H}_{2(g)}$ ]. Hallar  $K_p$  y  $K_c$ .

**Solución:**

Reacción	$2 \text{ NH}_{3(g)} \rightleftharpoons$	$\text{N}_{2(g)}$	+	$3 \text{ H}_{2(g)}$
N.º de moles iniciales	2 n	0		0
N.º de moles en el equilibrio	$2n \cdot (1 - \alpha)$	$n \cdot \alpha$		$3n \cdot \alpha$
N.º de moles totales en el equilibrio	$2n \cdot (1 - \alpha) + n \cdot \alpha + 3n \cdot \alpha = 2n \cdot (1 + \alpha)$			
Fracciones molares	$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$	$\frac{\alpha}{2 \cdot (1 + \alpha)}$		$\frac{3\alpha}{2 \cdot (1 + \alpha)}$
Presiones parciales	$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \cdot P$	$\frac{\alpha}{2 \cdot (1 + \alpha)} \cdot P$		$\frac{3\alpha}{2 \cdot (1 + \alpha)} \cdot P$

Si  $P = 200 \text{ atm}$  y  $\alpha = 0,3$ , las presiones parciales de cada gas son:

$$P_{\text{NH}_3} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \cdot P = \frac{1 - 0,3}{1 + 0,3} \cdot 200 \text{ atm} = 107,69 \text{ atm}$$

$$P_{\text{N}_2} = \frac{\alpha}{2 \cdot (1 + \alpha)} \cdot P = \frac{0,3}{2 \cdot (1 + 0,3)} \cdot 200 \text{ atm} = 23,077 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{3\alpha}{2 \cdot (1 + \alpha)} \cdot P = \frac{3 \cdot 0,3}{2 \cdot (1 + 0,3)} \cdot 200 \text{ atm} = 69,23 \text{ atm}$$

Por tanto:

$$K_p = \frac{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} = \frac{23,077 \text{ atm} \cdot (69,23 \text{ atm})^3}{(107,69 \text{ atm})^2} = \boxed{660,2}$$

El valor de  $K_c$  será:

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{660,2}{\left(0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 423 \text{ K}\right)^2} = \boxed{0,55}$$

11.33. En el sistema en equilibrio:  $CO_{(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons COCl_{2(g)}$ , las concentraciones son:  $[CO] = 2 \text{ moles/l}$ ;  $[Cl_2] = 2 \text{ moles/l}$ ;  $[COCl_2] = 20 \text{ moles/l}$ . Calcular la concentración de todos los componentes:

- cuando se añade 1 mol/litro de cloro;
- cuando se duplica el volumen;
- cuando se reduce el volumen a la mitad.

**Solución:** Aplicando al equilibrio la ley de acción de masas, obtenemos el valor de la constante  $K_c$ :

$$K_c = \frac{[COCl_2]}{[CO] \cdot [Cl_2]} = \frac{20 \text{ moles/l}}{(2 \text{ moles/l}) \cdot (2 \text{ moles/l})} = 5,0$$

- a) Si ahora añadimos 1 mol/litro de cloro, el equilibrio anterior se desplazará hacia la derecha, reaccionando  $x$  moles/litro de cloro con  $x$  moles/litro de CO, para formar  $x$  moles/litro de  $COCl_2$ . Una vez establecido el nuevo equilibrio, las concentraciones de las sustancias presentes serán:

$$\begin{aligned} [CO] &= (2 - x) \text{ moles/l} \\ [Cl_2] &= (3 - x) \text{ moles/l} \\ [COCl_2] &= (20 + x) \text{ moles/l} \end{aligned}$$

Aplicando la ley de acción de masas a este nuevo equilibrio, tenemos:

$$K_c = \frac{[COCl_2]}{[CO] \cdot [Cl_2]} = \frac{20 + x}{(2 - x) \cdot (3 - x)} = 5,0$$

La resolución de esta ecuación de segundo grado conduce a los valores:  $x_1 = 4,78$  y  $x_2 = 0,42$ , de los cuales sólo es válido el segundo. Por consiguiente:

$[CO] = 2 - x = 2 - 0,42 = 1,58 \text{ moles/l}$
$[Cl_2] = 3 - x = 3 - 0,42 = 2,58 \text{ moles/l}$
$[COCl_2] = 20 + x = 20 + 0,42 = 20,42 \text{ moles/l}$

- b) Si el volumen se duplica, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda (disminución de presión), descomponiéndose  $x$  moles de  $\text{COCl}_2$  para originar  $x$  moles de  $\text{CO}$  y  $x$  moles de  $\text{Cl}_2$ . En el equilibrio tendremos, por consiguiente, las siguientes concentraciones:

$$[\text{CO}] = \frac{2 + x}{2} \text{ moles/litro}$$

$$[\text{Cl}_2] = \frac{2 + x}{2} \text{ moles/litro}$$

$$[\text{COCl}_2] = \frac{20 - x}{2} \text{ moles/litro}$$

Aplicando otra vez la ley de acción de masas:

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]} = \frac{\frac{20 - x}{2}}{\left(\frac{2 + x}{2}\right) \cdot \left(\frac{2 + x}{2}\right)} = \\ &= \frac{2 \cdot (20 - x)}{(2 + x)^2} = 5,0 \end{aligned}$$

Esta ecuación de segundo grado tiene por soluciones los valores:  $x_1 = -5,173$  y  $x_2 = 0,773$ , de los cuales sólo es válido el segundo. Por lo tanto:

$[\text{CO}] = \frac{2 + x}{2} = \frac{2 + 0,773}{2} = 1,39 \text{ moles/l}$
$[\text{Cl}_2] = \frac{2 + x}{2} = \frac{2 + 0,773}{2} = 1,39 \text{ moles/l}$
$[\text{COCl}_2] = \frac{20 - x}{2} = \frac{20 - 0,773}{2} = 9,61 \text{ moles/l}$

- c) Cuando el volumen se reduce a la mitad, el equilibrio se desplaza hacia la derecha (aumento de presión), reaccionando  $x$  moles de  $\text{CO}$  con  $x$  moles de  $\text{Cl}_2$  para formar  $x$  moles de  $\text{COCl}_2$ . Por tanto, al establecerse el nuevo equilibrio, las concentraciones de las sustancias presentes serán:

$$[\text{CO}] = (2 - x) \cdot 2 \text{ moles/l}$$

$$[\text{Cl}_2] = (2 - x) \cdot 2 \text{ moles/l}$$

$$[\text{COCl}_2] = (20 + x) \cdot 2 \text{ moles/l}$$

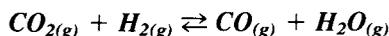
Aplicando, de nuevo, la ley de acción de masas:

$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]} = \frac{(20 + x) \cdot 2}{(2 - x) \cdot 2 \cdot (2 - x) \cdot 2} = \frac{20 + x}{2 \cdot (2 - x)^2} = 5,0$$

Esta ecuación de segundo grado, resuelta, conduce a los valores:  $x_1 = 3,534$  y  $x_2 = 0,566$ , siendo sólo válido el segundo de ellos. Por lo tanto:

$$\begin{aligned} [\text{CO}] &= (2 - x) \cdot 2 = (2 - 0,566) \cdot 2 = 2,868 \approx 2,87 \text{ moles/l} \\ [\text{Cl}_2] &= (2 - x) \cdot 2 = (2 - 0,566) \cdot 2 = 2,87 \text{ moles/l} \\ [\text{COCl}_2] &= (20 + x) \cdot 2 = (20 + 0,566) \cdot 2 = 41,13 \text{ moles/l} \end{aligned}$$

11.34. La constante  $K_p$  correspondiente a la reacción:



vale, a 1 027 °C, 0,700. Si se mezclan 10 moles de  $\text{CO}_2$  y 10 moles de  $\text{H}_2$ , y se calientan a esa temperatura, alcanzando una presión de 10 atm:

- ¿Cuáles son las fracciones molares en el equilibrio?
- ¿Cuáles son las presiones parciales en el equilibrio?

Solución:

Reacción	$\text{CO}_{2(g)}$	$+$	$\text{H}_{2(g)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}_{(g)}$	$+$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
Moles iniciales	10		10		0		0
Moles en el equilibrio	$10 - x$		$10 - x$		$x$		$x$
Moles totales en el equilibrio	$10 - x + 10 - x + x + x = 20$						
Fracciones molares en el equilibrio	$\frac{10 - x}{20}$		$\frac{10 - x}{20}$		$\frac{x}{20}$		$\frac{x}{20}$
Presiones parciales en el equilibrio	$\frac{10 - x}{20} \cdot P$		$\frac{10 - x}{20} \cdot P$		$\frac{x}{20} \cdot P$		$\frac{x}{20} \cdot P$

a) La constante de equilibrio  $K_p$  valdrá:

$$K_p = \frac{\frac{x}{20} \cdot P \cdot \frac{x}{20} \cdot P}{\frac{10 - x}{20} \cdot P \cdot \frac{10 - x}{20} \cdot P} = \frac{x^2}{(10 - x)^2} = 0,700$$

Resolviendo esta ecuación se obtiene:  $x = 4,555$ .

Por tanto:

$$\chi_{\text{CO}_2} = \chi_{\text{H}_2} = \frac{10 - x}{20} = \frac{10 - 4,555}{20} = 0,272$$

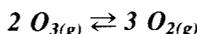
$$\chi_{\text{CO}} = \chi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{x}{20} = \frac{4,555}{20} = 0,228$$

b) Las presiones parciales en el equilibrio serán:

$$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2} = \chi_{\text{CO}_2} \cdot P = \chi_{\text{H}_2} \cdot P = 0,272 \cdot 10 \text{ atm} = 2,72 \text{ atm}$$

$$P_{\text{CO}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = \chi_{\text{CO}} \cdot P = \chi_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P = 0,228 \cdot 10 \text{ atm} = 2,28 \text{ atm}$$

11.35. En el interior de un recipiente de 10 litros, conteniendo oxígeno ozonizado, existe a 2 000 K una presión de 7,33 atmósferas. ¿Cuál es la presión parcial del ozono, sabiendo que la constante  $K_p$  correspondiente a la reacción:



vale:  $K_p = 4,17 \cdot 10^{14}$ ?

**Solución:** Como  $K_p = \frac{P_{\text{O}_2}^3}{P_{\text{O}_3}^2} = 4,17 \cdot 10^{14}$ , se deduce que  $P_{\text{O}_2} \gg P_{\text{O}_3}$ , por

lo que  $P_{\text{O}_2} \approx 7,33 \text{ atm}$ .

Sustituyendo este valor de  $P_{\text{O}_2}$  en la ecuación de  $K_p$  y despejando  $P_{\text{O}_3}$ , se obtiene:

$$P_{\text{O}_3} = \sqrt{\frac{P_{\text{O}_2}^3}{K_p}} = \sqrt{\frac{(7,33 \text{ atm})^3}{4,17 \cdot 10^{14}}} = 9,72 \cdot 10^{-7} \text{ atm}$$

11.36. A 300 °C y a 1,5 atmósferas de presión, el pentacloruro de fósforo está disociado en un 80 %.

- a) Hallar la densidad del sistema a la temperatura y presión dadas.  
 b) ¿Cuánto vale  $K_p$  a dicha presión y temperatura?

**Solución:**

- a) Si llamamos  $\alpha$  al grado de disociación del pentacloruro de fósforo [ $\text{PCl}_{5(\text{g})} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(\text{g})} + \text{Cl}_{2(\text{g})}$ ], 1 mol de  $\text{PCl}_5$  dará lugar a  $\alpha$  moles de  $\text{PCl}_3$  y otros  $\alpha$  moles de  $\text{Cl}_2$ , quedando sin disociar  $(1 - \alpha)$  moles de  $\text{PCl}_5$ , esto es, 1 mol inicial de  $\text{PCl}_5$  se transforma en  $(1 + \alpha)$  moles de mezcla gaseosa en equilibrio. Si existían inicialmente  $n$  moles de  $\text{PCl}_5$ , tendremos ahora  $n \cdot (1 + \alpha)$  moles de mezcla gaseosa. La ecuación de estado de los gases toma en este caso la forma:

$$P \cdot V = n \cdot (1 + \alpha) \cdot R \cdot T = \frac{a}{M} \cdot (1 + \alpha) \cdot R \cdot T$$

y, por lo tanto:

$$\rho = \frac{a}{V} = \frac{P \cdot M}{(1 + \alpha) \cdot R \cdot T} = \frac{1,5 \text{ atm} \cdot 208,24 \text{ g/mol}}{1,8 \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 573 \text{ K}} =$$

$$= \boxed{3,69 \text{ g/l}}$$

b) Las fracciones molares correspondientes a las especies químicas presentes en el equilibrio son:

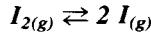
$$\chi_{\text{PCl}_3} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \quad ; \quad \chi_{\text{Cl}_2} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \quad ; \quad \chi_{\text{PCl}_5} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$$

Por consiguiente:

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{\chi_{\text{PCl}_3} \cdot P \cdot \chi_{\text{Cl}_2} \cdot P}{\chi_{\text{PCl}_5} \cdot P} = \frac{\frac{\alpha^2}{(1 + \alpha)^2} \cdot P}{\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}} =$$

$$= \frac{\alpha^2 \cdot P}{1 - \alpha^2} = \frac{0,8^2 \cdot 1,5 \text{ atm}}{1 - 0,8^2} = \boxed{2,67}$$

11.37. A 900 °C la constante de equilibrio  $K_p$  del proceso:



es  $4,74 \cdot 10^{-2}$ . ¿Cuáles serán las presiones a las que el yodo está disociado en un 10,8 % y en un 32,5 %?

**Solución:** Si llamamos  $\alpha$  al grado de disociación del yodo, 1 mol de yodo molecular dará lugar a  $2\alpha$  moles de yodo atómico, quedando sin disociar  $(1 - \alpha)$  moles de  $\text{I}_2$ ; esto es, 1 mol inicial de  $\text{I}_2$  se transforma en  $(1 + \alpha)$  moles de mezcla gaseosa en equilibrio, siendo las fracciones molares correspondientes:

$$\chi_{\text{I}_2} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \quad ; \quad \chi_{\text{I}} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha}$$

Por consiguiente:

$$K_p = \frac{P_{\text{I}}^2}{P_{\text{I}_2}} = \frac{\left( \frac{2\alpha}{1 + \alpha} \cdot P \right)^2}{\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \cdot P} = \frac{4\alpha^2 \cdot P}{1 - \alpha^2}$$

de donde:

$$P = K_p \frac{1 - \alpha^2}{4\alpha^2}$$

$$\text{Si } \alpha = 0,108, \Rightarrow P = 4,74 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{(1 - 0,108^2)}{4 \cdot 0,108^2} \approx \boxed{1 \text{ atm}}$$

$$\text{Si } \alpha = 0,325, \Rightarrow P = 4,74 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{(1 - 0,325^2)}{4 \cdot 0,325^2} \approx \boxed{0,1 \text{ atm}}$$

- 11.38. *Hallar las expresiones correspondientes a las constantes de equilibrio  $K_p$  y  $K_c$  para la descomposición térmica del carbonato de calcio de acuerdo con la reacción:*



**Solución:** Como se trata de una reacción en fase heterogénea:

$$\boxed{K_p = P_{\text{CO}_2} ; K_c = [\text{CO}_2]}$$

- 11.39. *El valor de  $K_p$  para el equilibrio  $\text{C}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_{(g)}$  es 14,1 a la temperatura de 850 °C. Calcular la fracción molar del  $\text{CO}_2$  cuando la presión vale 10 atm.*

**Solución:** Sea  $\chi$  la fracción molar del  $\text{CO}_2$ . Lógicamente, la del CO será  $1 - \chi$ .

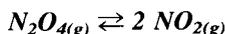
La constante de equilibrio  $K_p$  valdrá:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{[(1 - \chi) \cdot P]^2}{\chi \cdot P} = \frac{(1 - \chi)^2 \cdot P}{\chi} = 14,1$$

Resolviendo esta ecuación de segundo grado, obtenemos dos valores:  $\chi_1 = 0,324$ , y  $\chi_2 = 3,086$ , de los cuales, evidentemente, sólo es válido el primero. Por tanto:

$$\boxed{\chi_{\text{CO}_2} = 0,324}$$

- 11.40. (\*) *La densidad del tetraóxido de dinitrógeno,  $\text{N}_2\text{O}_4$ , es de 2,08 g/l a 60 °C y 1 atmósfera de presión. Calcular el grado de disociación y el valor de la constante de equilibrio correspondiente a la disociación:*



*en dichas condiciones de presión y temperatura.*

**Solución:** Si llamamos  $\alpha$  al grado de disociación del  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $n$  moles de  $\text{N}_2\text{O}_4$  originarán al disociarse  $2n\alpha$  moles de  $\text{NO}_2$ , quedando  $n \cdot (1 - \alpha)$  moles de  $\text{N}_2\text{O}_4$  sin disociar. En el equilibrio existirán, por tanto,  $n \cdot (1 + \alpha)$  moles de mezcla gaseosa.

Aplicando a esta mezcla la ecuación de estado de los gases, tenemos:

$$P \cdot V = n \cdot (1 + \alpha) \cdot R \cdot T = \frac{a}{M} \cdot (1 + \alpha) \cdot R \cdot T$$

de donde:

$$1 + \alpha = \frac{P \cdot V \cdot M}{a \cdot R \cdot T} = \frac{P \cdot M}{\rho \cdot R \cdot T} =$$
$$= \frac{1 \text{ atm} \cdot 92 \text{ g/mol}}{2,08 \text{ g/l} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 333 \text{ K}} = 1,62$$

y, por consiguiente:

$$\alpha = 0,62$$

A partir de este valor de  $\alpha$  podemos calcular fácilmente el valor de la constante de equilibrio  $K_p$ , ya que las fracciones molares de cada gas son:

$$\chi_{\text{NO}_2} = \frac{2n \cdot \alpha}{n \cdot (1 + \alpha)} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha}$$

$$\chi_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{n \cdot (1 - \alpha)}{n \cdot (1 + \alpha)} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$$

Se deduce que:

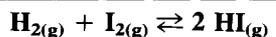
$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{(\chi_{\text{NO}_2} \cdot P)^2}{\chi_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot P} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1 + \alpha} \cdot P\right)^2}{\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \cdot P} = \frac{4\alpha^2 \cdot P}{1 - \alpha^2} =$$
$$= \frac{4 \cdot 0,62^2 \cdot 1 \text{ atm}}{1 - 0,62^2} = \boxed{2,5}$$

11.41. (\*) Una mezcla gaseosa constituida inicialmente por 7,78 moles de hidrógeno y 5,20 moles de yodo gaseoso se calienta a 445 °C, con lo que se establece el equilibrio, habiéndose formado 9,34 moles de yoduro de hidrógeno. Se pide:

- Formular la reacción correspondiente a este proceso, señalando cómo se modificaría el equilibrio al modificar la presión.
- Calcular la composición de equilibrio, si a la temperatura dada partimos de 7,95 moles de hidrógeno y 8,68 moles de yodo.

Solución:

- La reacción es:



Una modificación de la presión no afecta al equilibrio, ya que el número de moles gaseosos es el mismo en ambos miembros.

b) Calcularemos, en primer lugar, el valor de la constante de equilibrio  $K_c$ :

Reacción	$H_{2(g)}$	+	$I_{2(g)}$	$\rightleftharpoons$	$2 HI_{(g)}$
Moles iniciales	7,78		5,20		0
Moles en el equilibrio	3,11		0,53		9,34

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{\left(\frac{9,34}{V}\right)^2}{\left(\frac{3,11}{V}\right) \cdot \left(\frac{0,53}{V}\right)} =$$

$$= \frac{9,34^2}{3,11 \cdot 0,53} = 52,92$$

Si partimos de 7,95 moles de hidrógeno y 8,68 moles de yodo, al alcanzarse el equilibrio tendremos presentes  $(7,95 - x)$  moles de hidrógeno,  $(8,68 - x)$  moles de yodo y  $2x$  moles de yoduro de hidrógeno.

Aplicando la ley de acción de masas, resulta:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{7,95 - x}{V}\right) \cdot \left(\frac{8,68 - x}{V}\right)} =$$

$$= \frac{4x^2}{(7,95 - x) \cdot (8,68 - x)} = 52,92$$

La solución válida de esta ecuación es:  $x = 6,49$ . Por tanto, la composición de la mezcla en equilibrio será:

$n_{H_2} = 7,95 - x = 7,95 - 6,49 = 1,46$ moles de $H_2$
$n_{I_2} = 8,68 - x = 8,68 - 6,49 = 2,19$ moles de $I_2$
$n_{HI} = 2 \cdot 6,49 = 12,98$ moles de $HI$

11.42. (\*) La reacción  $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2 HI_{(g)}$  tiene una constante de equilibrio  $K_c = 64$  a  $400^\circ C$ . Si se introducen 2 moles de hidrógeno y 2 moles de yodo en un matraz de 10 litros y se calienta a  $400^\circ C$ , ¿cuáles serán las concentraciones de las distintas sustancias en el equilibrio?

Solución:

Reacción	$H_{2(g)}$	+	$I_{2(g)}$	$\rightleftharpoons$	$2 HI_{(g)}$
Concentraciones iniciales (moles/l)	$\frac{2}{10} = 0,2$		0,2		0
Concentraciones en el equilibrio (moles/l)	$0,2 - x$		$0,2 - x$		$2x$

Aplicando la ley de acción de masas, tenemos:

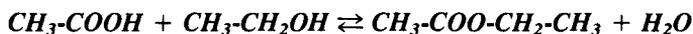
$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{(2x)^2}{(0,2 - x) \cdot (0,2 - x)} = \frac{4x^2}{(0,2 - x)^2} = 64$$

Resolviendo esta ecuación se obtiene:  $x = 0,16$ . Por tanto, las concentraciones de las distintas sustancias en el equilibrio son:

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0,2 - x = 0,2 - 0,16 = 0,04 \text{ moles/l}$$

$$[\text{HI}] = 2x = 2 \cdot 0,16 = 0,32 \text{ moles/l}$$

- 11.43. (\*) *Calcular los gramos de etanol puro que habrá que añadir a 2 moles de ácido acético puro para que llegue a esterificar exactamente la mitad del ácido. Para la reacción de esterificación:*



$$K_c = 4.$$

**Solución:** Designemos por  $x$  al número de moles de etanol que es necesario añadir:

Reacción	$\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$			
Moles iniciales	2	$x$	0	0
Moles en el equilibrio	$2-x$	$x-x$	1	1

Aplicando la ley de acción de masas, resulta:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}] \cdot [\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}]} = \frac{\frac{1}{V} \cdot \frac{1}{V}}{\frac{1}{V} \cdot \frac{x-1}{V}} = \frac{1}{x-1} = 4$$

de donde:

$$x = 1,25 \text{ moles de CH}_3\text{-CH}_2\text{OH} \cdot \frac{46 \text{ g CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}{1 \text{ mol CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} =$$

$$= \boxed{57,5 \text{ gramos de CH}_3\text{-CH}_2\text{OH puro}}$$

- 11.44. (\*) *A la temperatura de 400 °C el amoníaco se encuentra disociado en un 40 % en nitrógeno e hidrógeno moleculares, cuando la presión total del sistema es de 710 mm de Hg. Calcular:*

- a) la presión parcial de cada uno de los gases que constituyen la mezcla en equilibrio;  
 b) el valor de la constante de equilibrio  $K_p$  a dicha temperatura.

**Solución:**

- a) Si llamamos  $\alpha$  al grado de disociación y suponemos que inicialmente había  $2n$  moles de amoníaco, al alcanzarse el equilibrio el número de moles de cada una de las sustancias presentes será:

$$n_{\text{NH}_3} = 2n \cdot (1 - \alpha)$$

$$n_{\text{N}_2} = n\alpha$$

$$n_{\text{H}_2} = 3n \cdot \alpha$$

siendo el número total de moles de sustancias en el equilibrio:

$$2n \cdot (1 - \alpha) + n \cdot \alpha + 3n \cdot \alpha = 2n \cdot (1 + \alpha)$$

Por consiguiente, las presiones parciales de cada uno de los gases son:

$$P_{\text{NH}_3} = \frac{2n \cdot (1 - \alpha)}{2n \cdot (1 + \alpha)} \cdot P = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \cdot P = \frac{1 - 0,40}{1 + 0,40} \cdot$$

$$\cdot 710 \text{ mm de Hg} = 304,3 \text{ mm Hg}$$

$$P_{\text{N}_2} = \frac{n \cdot \alpha}{2n \cdot (1 + \alpha)} \cdot P = \frac{\alpha}{2 \cdot (1 + \alpha)} \cdot P = \frac{0,40}{2 \cdot (1 + 0,40)} \cdot$$

$$\cdot 710 \text{ mm Hg} = 101,4 \text{ mm Hg}$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{3n \cdot \alpha}{2n \cdot (1 + \alpha)} \cdot P = \frac{3\alpha}{2 \cdot (1 + \alpha)} \cdot P = \frac{3 \cdot 0,40}{2 \cdot (1 + 0,40)} \cdot$$

$$\cdot 710 \text{ mm Hg} = 304,3 \text{ mm Hg}$$

$P_{\text{NH}_3} = 304,3 \text{ mm Hg}; \quad P_{\text{N}_2} = 101,4 \text{ mm Hg}; \quad P_{\text{H}_2} = 304,3 \text{ mm Hg}$
---

- b) Para la reacción  $2 \text{NH}_{3(g)} \rightleftharpoons \text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)}$ :

$$K_p = \frac{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2} = \frac{\frac{101,4}{760} \text{ atm} \cdot \left(\frac{304,3}{760} \text{ atm}\right)^3}{\left(\frac{304,3}{760} \text{ atm}\right)^2} = \boxed{0,053}$$

11.45. En la reacción  $\text{CO}_{(g)} + 2 \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$ ,  $\Delta H < 0$ . A  $300^\circ \text{C}$  las presiones parciales en el equilibrio son:  $P_{\text{CO}} = 4,2 \text{ atm}$ ;  $P_{\text{H}_2} = 1,75 \text{ atm}$ ;  $P_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,12 \text{ atm}$ . Calcular los valores de  $K_p$  y  $K_c$  a esa temperatura e indicar hacia dónde se desplaza el equilibrio si disminuye:

- a) la temperatura;
- b) la presión total;
- c) la presión parcial del  $\text{CH}_3\text{OH}$ ;
- d) la presión parcial del monóxido de carbono.

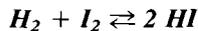
Solución:

$$K_p = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^2} = \frac{0,12 \text{ atm}}{4,2 \text{ atm} \cdot (1,75 \text{ atm})^2} = \boxed{9,33 \cdot 10^{-3}}$$

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{9,33 \cdot 10^{-3}}{\left(0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 573 \text{ K}\right)^{-2}} = \boxed{20,6}$$

- a) Si disminuye la temperatura, como la reacción es exotérmica, el equilibrio se desplaza **hacia la derecha**.
- b) Si disminuye la presión total, el equilibrio se desplaza en el sentido en que aumenta el número de moles gaseosos; es decir: **hacia la izquierda**.
- c) Si disminuye la presión parcial del  $\text{CH}_3\text{OH}$ , el equilibrio se desplaza en el sentido en que aumente dicha presión; esto es, **hacia la derecha**.
- d) Si disminuye la presión parcial del monóxido de carbono, siguiendo idéntico razonamiento se deduce que el equilibrio se desplazará **hacia la izquierda**.

11.46. (\*) La constante de equilibrio  $K_c$  para la reacción gaseosa:



vale 55,3 a 700 K. Se pide:

- a) Decir lo que ocurrirá al mezclar a dicha temperatura, en un recipiente cerrado, estas tres sustancias a las presiones parciales siguientes:  $P_{\text{H}_2} = 0,02 \text{ atm}$ ;  $P_{\text{I}_2} = 0,02 \text{ atm}$ ;  $P_{\text{HI}} = 0,70 \text{ atm}$ .
- b) ¿Cuáles serán las respectivas presiones parciales de equilibrio?

Solución:

- a) El valor de la constante de equilibrio  $K_p$  es:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = K_c = 55,3$$

mientras que en el instante inicial el cociente de reacción, Q, vale:

$$Q = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}} = \frac{(0,70 \text{ atm})^2}{0,02 \text{ atm} \cdot 0,02 \text{ atm}} = 1\,225$$

Como  $Q > K_p$ , la reacción se verificará de derecha a izquierda hasta que el valor de Q se haga igual al de  $K_p$ , para lo cual han de aumentar las presiones parciales del hidrógeno y del yodo y disminuir la del yoduro de hidrógeno.

b)

Reacción	$H_2$	+	$I_2$	$\rightleftharpoons$	$2 HI$
Presiones parciales iniciales (atm)	0,02		0,02		0,70
Presiones parciales en el equilibrio (atm)	$0,02 + x$		$0,02 + x$		$0,70 - 2x$

Por tanto:

$$K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} \cdot P_{I_2}} = \frac{(0,70 - 2x)^2}{(0,02 + x) \cdot (0,02 + x)} = 55,3$$

de donde:  $x = 0,0584$  atm.

En consecuencia, las presiones parciales de equilibrio son:

$P_{H_2} = P_{I_2} = 0,02 + x = (0,02 + 0,0584) \text{ atm} = 0,0784 \text{ atm}$ $P_{HI} = 0,70 - 2x = (0,70 - 2 \cdot 0,0584) \text{ atm} = 0,583 \text{ atm}$
---

- 11.47. (\*) *El carbonato de plata tiene tendencia a descomponerse. Si se mantiene en un recinto cerrado, acaba por alcanzar un estado de equilibrio caracterizado por:*



*La constante de equilibrio  $K_p$  a  $110^\circ C$  vale 0,0095.*

- Suponiendo que se introduce en un recipiente de  $100 \text{ cm}^3$  una muestra de 0,5 gramos de  $Ag_2CO_3$  y se calienta a  $110^\circ C$ , ¿qué valor alcanzará la presión del  $CO_2$  cuando se alcanza el equilibrio?*
- ¿Qué sucederá si una vez alcanzado el equilibrio se eleva la temperatura a  $115^\circ C$ ?*

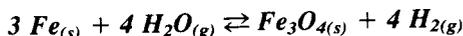
**Solución:**

- Como se trata de un equilibrio heterogéneo:  $K_p = P_{CO_2}$ , y, en consecuencia, al alcanzarse el equilibrio:

$P_{CO_2} = K_p = 0,0095 \text{ atm}$
---------------------------------------

- Como la reacción es endotérmica, al aumentar la temperatura el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

- 11.48. *Al pasar vapor de agua sobre hierro al rojo tiene lugar la siguiente reacción en equilibrio:*



A la temperatura de 200 °C los componentes gaseosos del equilibrio poseen las siguientes presiones parciales:  $P_{H_2O} = 14,6$  mm de Hg;  $P_{H_2} = 95,9$  mm.

- Cuando la presión parcial del vapor de agua vale 9,3 mm de Hg, ¿cuál será la del hidrógeno?
- Calcular las presiones parciales del hidrógeno y del vapor de agua cuando la presión total del sistema es de 760 mm de Hg.

**Solución:**

- El valor de la constante  $K_p$  es:

$$K_p = \frac{P_{H_2}^4}{P_{H_2O}^4} = \frac{\left(\frac{95,9}{760} \text{ atm}\right)^4}{\left(\frac{14,6}{760} \text{ atm}\right)^4} = 1\,861,5$$

Cuando la presión parcial del vapor de agua sea de 9,3 mm de Hg:

$$\frac{P_{H_2}^4}{(9,3 \text{ mm Hg})^4} = K_p = 1\,861,5$$

de donde:

$$P_{H_2} = 61,1 \text{ mm de Hg}$$

- En este caso, se cumplirá que:

$$\frac{P_{H_2}^4}{P_{H_2O}^4} = 1\,861,5 \quad [1]$$

$$P_{H_2} + P_{H_2O} = 760 \text{ mm Hg} \quad [2]$$

Resolviendo el sistema formado por las ecuaciones [1] y [2], se obtiene:

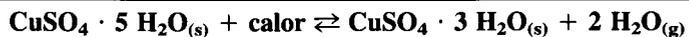
$$P_{H_2} = 659,6 \text{ mm de Hg}; \quad P_{H_2O} = 100,4 \text{ mm de Hg}$$

- 11.49. (\*) El sulfato de cobre pentahidratado,  $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ , absorbiendo calor del ambiente, a 23 °C, se transforma en  $CuSO_4 \cdot 3 H_2O$  y vapor de agua. Entre los dos sólidos y el vapor de agua se establece en un recipiente cerrado un estado de equilibrio cuya constante vale, a 23 °C,  $K_p = 1,00 \cdot 10^{-4}$ .

- Representar mediante una ecuación el proceso de equilibrio.
- Establecer la expresión de  $K_p$  para el mismo.
- Calcular la presión que alcanzará en el equilibrio el vapor de agua, expresándola en mm de Hg.
- ¿En qué sentido se desplazará la reacción si se eleva la temperatura?
- La presión de vapor del agua a 23 °C vale 23,8 mm de Hg. Si la mezcla en equilibrio se deja a 23 °C en el seno de aire de humedad relativa del 50 %, ¿en qué sentido se desplazará la composición de la misma?

**Solución:**

a)



b) Como se trata de un equilibrio heterogéneo:

$$K_p = P_{\text{H}_2\text{O}}^2$$

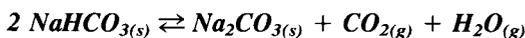
c) De la expresión anterior se deduce que:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \sqrt{K_p} = \sqrt{1,00 \cdot 10^{-4}} = 10^{-2} \text{ atm} = 10^{-2} \text{ atm} \cdot \frac{760 \text{ mm Hg}}{1 \text{ atm}} =$$
$$= \boxed{7,6 \text{ mm de Hg}}$$

d) Si se eleva la temperatura, como la reacción es endotérmica, el equilibrio se desplazará **hacia la derecha**.

e) La presión parcial del vapor de agua en el aire es:  $0,5 \cdot 23,8 \text{ mm de Hg} = 11,9 \text{ mm de Hg}$ . Esta presión es mayor que la que corresponde al equilibrio; por ello, parte del vapor de agua se condensará, desplazándose el equilibrio **hacia la izquierda**, hasta que la presión parcial del vapor de agua en el aire se haga igual a  $7,6 \text{ mm de Hg}$ .

**11.50.** *En un recipiente vacío se introduce hidrogenocarbonato de sodio sólido y se calienta a  $120^\circ\text{C}$ . Cuando se alcanza el equilibrio la presión es de  $1\,720 \text{ mm de Hg}$ . Hallar  $K_p$  y  $K_c$  para el proceso:*



**Solución:** En el momento del equilibrio las presiones parciales del dióxido de carbono y del vapor de agua valdrán:

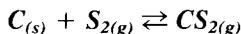
$$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1\,720 \text{ mm Hg}}{2} = 860 \text{ mm Hg} =$$
$$= 860 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} = 1,132 \text{ atm}$$

Por tanto:

$$K_p = P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,132 \text{ atm} \cdot 1,132 \text{ atm} = \boxed{1,28}$$

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{1,28}{\left(0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 393 \text{ K}\right)^2} = \boxed{1,23 \cdot 10^{-3}}$$

- 11.51. Hallar la composición volumétrica de la mezcla gaseosa que se obtiene al pasar vapor de azufre a través de carbón calentado a 1 000 °C, sabiendo que la constante  $K_p$  para el proceso:



a 1 000 °C es:  $K_p = 5,60$ .

**Solución:** Designando por  $x$  el tanto por ciento en volumen de  $CS_2$  en la mezcla gaseosa, el tanto por ciento en volumen de  $S_2$  será  $100 - x$ . En consecuencia:

$$K_p = 5,60 = \frac{P_{CS_2}}{P_{S_2}} = \frac{x \cdot P}{(100 - x) \cdot P} = \frac{x}{100 - x}$$

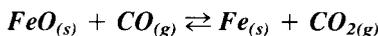
de donde:

$$x = 84,85 \quad ; \quad 100 - x = 15,15$$

Por lo tanto, la composición volumétrica de la mezcla gaseosa será:

15,15 % de  $S_2$  y 84,85 % de  $CS_2$

- 11.52. La constante de equilibrio  $K_p$  para la reacción:



es igual a 0,403. A través de monóxido de hierro calentado a 1 000 °C se hace pasar lentamente una mezcla gaseosa cuya composición volumétrica es: 20 % de  $CO$  y 80 % de  $N_2$ . Calcular:

- la composición en volumen de la mezcla gaseosa saliente;
- el volumen de aquella mezcla, medido en condiciones normales, que se necesita para reducir 20 gramos de monóxido de hierro.

**Solución:**

- Designando por  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , respectivamente, los tantos por uno de  $CO$ ,  $CO_2$  y  $N_2$  en la mezcla gaseosa saliente, tenemos:

$$x + y + z = 1 \quad [1]$$

$$\frac{x + y}{z} = \frac{20}{80} \quad [2]$$

$$K_p = 0,403 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \frac{y \cdot P}{x \cdot P} = \frac{y}{x} \quad [3]$$

La resolución de este sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas conduce a:  $x = 0,1426$ ;  $y = 0,0574$ ;  $z = 0,800$ . Por tanto, la composición en volumen de la mezcla gaseosa saliente es:

14,26 % de  $CO$  , 5,74 % de  $CO_2$  , 80,00 % de  $N_2$

- b) Como por cada mol de FeO reducido se produce 1 mol de CO<sub>2</sub>, tenemos:

$$20 \text{ g FeO} \cdot \frac{1 \text{ mol FeO}}{71,85 \text{ g FeO}} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol FeO}} \cdot \frac{22,414 \text{ l CO}_2 \text{ (c.n.)}}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{100 \text{ l mezcla gaseosa (c.n.)}}{5,74 \text{ l CO}_2 \text{ (c.n.)}} = \boxed{108,7 \text{ l mezcla gaseosa (c.n.)}}$$

- 11.53. El porcentaje de disociación del agua a 1 500 K es  $1,97 \cdot 10^{-2} \%$  y a 1 000 K es  $3 \cdot 10^{-5} \%$ . Calcular la variación de entalpía correspondiente a la reacción:



en el intervalo de temperatura indicado, suponiendo que la presión de equilibrio es de 1 atmósfera.

**Solución:** Si designamos por  $\alpha$  el grado de disociación del agua, 2 moles de agua al disociarse originan  $2\alpha$  moles de hidrógeno y  $\alpha$  moles de oxígeno, quedando sin disociar  $2 \cdot (1 - \alpha)$  moles, con lo que el número total de moles presentes en el equilibrio es:  $2 \cdot (1 - \alpha) + 2\alpha + \alpha = (2 + \alpha)$  moles. Por lo tanto:

$$P_{\text{H}_2} = \frac{2\alpha}{2 + \alpha} \cdot P \quad ; \quad P_{\text{O}_2} = \frac{\alpha}{2 + \alpha} \cdot P \quad ; \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2 \cdot (1 - \alpha)}{2 + \alpha} \cdot P$$

con lo que:

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} = \frac{\left[ \frac{2 \cdot (1 - \alpha)}{2 + \alpha} \cdot P \right]^2}{\left[ \frac{2\alpha}{2 + \alpha} \cdot P \right]^2 \cdot \frac{\alpha}{2 + \alpha} \cdot P} = \frac{(2 + \alpha) \cdot (1 - \alpha)^2}{\alpha^3 \cdot P}$$

Como los grados de disociación del agua a 1 500 K y 1 000 K son, respectivamente,  $1,97 \cdot 10^{-4}$  y  $3 \cdot 10^{-7}$ , y ambos valores son despreciables en comparación con 2 y 1, la expresión correspondiente a la constante  $K_p$  queda reducida a la forma:

$$K_p \approx \frac{2}{\alpha^3 \cdot P}$$

A 1 500 K:

$$K_{p_1} = \frac{2}{(1,97 \cdot 10^{-4})^3 \cdot 1 \text{ atm}} = 2,616 \cdot 10^{11}$$

A 1 000 K:

$$K_{p_2} = \frac{2}{(3 \cdot 10^{-7})^3 \cdot 1 \text{ atm}} = 7,407 \cdot 10^{19}$$

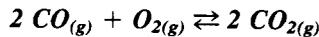
Aplicamos, ahora, la ecuación de van't Hoff:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = - \frac{\Delta H}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

Resulta:

$$\begin{aligned} \Delta H &= - \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln \left( \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} \right)}{T_1 - T_2} = \\ &= - \frac{8,3144 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 1\,500 \text{ K} \cdot 1\,000 \text{ K} \cdot \ln \left( \frac{7,407 \cdot 10^{19}}{2,616 \cdot 10^{11}} \right)}{1\,500 \text{ K} - 1\,000 \text{ K}} = \\ &= -485\,000 \text{ J} = \boxed{-485 \text{ kJ}} \end{aligned}$$

11.54. *En la reacción:*



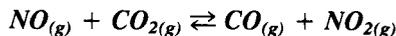
- a) *¿cómo afecta al equilibrio un aumento en la concentración de CO<sub>2</sub>?*  
 b) *¿y un aumento en la presión total?*

**Solución:**

- a) Si aumentamos la cantidad de CO<sub>2</sub>, aumentará su concentración en la mezcla y, consecuentemente, su presión parcial. Como el valor de K<sub>p</sub> debe permanecer constante, habrán de aumentar las presiones parciales del CO y del O<sub>2</sub> (y, por tanto, sus concentraciones). En consecuencia, el equilibrio se desplazará **hacia la izquierda**.
- b) Si aumentamos la presión exterior total, el proceso evolucionará en el sentido que provoque una disminución de presión; es decir, hacia donde se originen sustancias que ocupen menos volumen, o, lo que es lo mismo, donde el número total de moles sea menor.

Como, según la ecuación química ajustada, vemos que 3 moles de reactivos originan 2 moles de productos, al aumentar la presión el equilibrio se desplazará **hacia la derecha**; es decir: hacia la formación de CO<sub>2</sub>.

11.55. *Sea la reacción:*



- a) *¿Cómo afectará al equilibrio un aumento en la presión parcial de NO<sub>2</sub>?*  
 b) *¿Y un aumento en la presión total exterior?*

**Solución:**

- a) La constante K<sub>p</sub> vendrá dada por:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{NO}} \cdot P_{\text{CO}_2}}$$

y si su valor ha de permanecer invariable, al aumentar la presión parcial del  $\text{NO}_2$  el proceso deberá evolucionar en el sentido en que disminuya  $P_{\text{CO}}$  y aumenten  $P_{\text{NO}}$  y  $P_{\text{CO}_2}$ ; es decir, el equilibrio se desplazará **hacia la izquierda**.

- b) Al no haber modificación en el número total de moles gaseosos durante el proceso (1 mol de  $\text{NO}$  + 1 mol de  $\text{CO}_2$  = 1 mol de  $\text{CO}$  + 1 mol de  $\text{NO}_2$  = 2 moles), **cualquier variación de presión exterior total no afecta al equilibrio**.

11.56. *¿Qué efecto producirá un aumento de presión en los siguientes equilibrios?*

- |   |  |
|---|--|
| a) $2 \text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$              | e) $\text{NH}_{3(g)} + \text{HCl}_{(g)} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ |
| b) $\text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{H}_{(g)}$  | f) $2 \text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{SO}_{3(g)}$        |
| c) $\text{C}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{H}_{2(g)}$ | g) $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{2(g)}$                   |
| d) $2 \text{CO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_{2(g)}$                      |  |

**Solución:** Un aumento de presión desplaza los equilibrios en el sentido donde el número de moles gaseosos sea menor, no influyendo, en cambio, si el número de moles gaseosos es el mismo en ambos miembros.

Por tanto, **un aumento de presión desplaza hacia la derecha los equilibrios a), d), e) y f) y hacia la izquierda los equilibrios b), c) y g).**

11.57. *¿Qué efecto producirá un aumento de temperatura en los siguientes equilibrios?*

- |   |                |
|---|----------------|
| a) $2 \text{H}_2 + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ ;                   | $\Delta H < 0$ |
| b) $\text{N}_2\text{O}_{3(g)} \rightleftharpoons \text{NO}_{(g)} + \text{NO}_{2(g)}$ ;                | $\Delta H > 0$ |
| c) $\text{C}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{H}_{2(g)}$ ; | $\Delta H > 0$ |
| d) $\text{NH}_{3(g)} + \text{HCl}_{(g)} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ ;              | $\Delta H < 0$ |
| e) $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_{3(g)}$ ;                      | $\Delta H < 0$ |
| f) $\text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{H}_{(g)}$ ;  | $\Delta H > 0$ |
| g) $\text{CO}_{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(g)}$ ;              | $\Delta H < 0$ |

**Solución:** Un aumento de temperatura favorece una reacción de equilibrio en sentido endotérmico.

Por tanto, **si aumentamos la temperatura, los equilibrios b), c) y f) se desplazarán hacia la derecha y los a), d), e) y g) hacia la izquierda.**

11.58. *En el equilibrio  $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_{3(g)}$ , ¿qué efecto se produce al aumentar la presión? ¿Qué sucede si se añade repentinamente más hidrógeno en el recipiente en equilibrio?*

**Solución:** Al aumentar la presión el equilibrio se desplaza hacia donde el número total de moles gaseosos sea menor. Como en este caso 4 moles de reactivos originan 2 moles de productos, al aumentar la presión el equilibrio se desplazará **hacia la derecha**; es decir: hacia la formación de  $\text{NH}_3$ .

Si repentinamente se añade más hidrógeno en el recipiente en equilibrio, aumenta la presión parcial de este gas. Como el valor de  $K_p$  debe permanecer constante, habrá de aumentar la presión parcial del amoníaco (y, por tanto, su concentración). En consecuencia, el equilibrio se desplazará **hacia la derecha**.

11.59. (\*) *¿Qué efecto produce un aumento de presión sobre el equilibrio:*

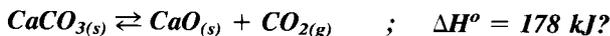


*¿Qué efecto produce sobre el mismo equilibrio la adición repentina de más  $Cl_{2(g)}$ ?*

**Solución:** Razonando de la misma forma que en la cuestión anterior, vemos que:

- Un aumento de presión desplaza el equilibrio **hacia la izquierda**.
- La adición repentina de más  $Cl_{2(g)}$  desplaza también el equilibrio **hacia la izquierda**.

11.60. (\*) *¿Qué efecto produce un aumento de presión en el equilibrio:*

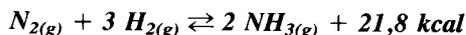


*¿Cómo evolucionará el equilibrio si se aumenta la temperatura?*

**Solución:** Un aumento de presión desplazará el equilibrio en el sentido en que disminuya el número de moles gaseosos; es decir: **hacia la izquierda**.

Un aumento de temperatura favorece la reacción en el sentido endotérmico; es decir: **hacia la derecha**.

11.61. *Analizar la influencia de la presión, concentración y temperatura en la producción industrial del amoníaco mediante síntesis de sus elementos, si la reacción de equilibrio es:*



**Solución:**

- a) Influencia de la presión exterior: En la reacción estequiométrica vemos que 1 mol de  $N_2$  se combina con 3 moles de  $H_2$  (en total, 4 moles) para originar 2 moles de  $NH_3$ .  
Por tanto, un aumento de presión desplazará el equilibrio en el sentido de originar aquellas sustancias que ocupen **menor volumen**. En este caso, el desplazamiento será **hacia la derecha**; es decir, hacia la producción de  $NH_3$ .
- b) Influencia de la concentración: La eliminación de gas obtenido (en nuestro caso,  $NH_3$ ) exige una disminución de la concentración de  $N_2$  y  $H_2$ , lo que les obliga a reaccionar entre sí para formar más  $NH_3$ . **El equilibrio también se desplazará hacia la derecha**.

- c) Como la reacción es exotérmica, un aumento de temperatura desplazará el equilibrio **hacia la izquierda**; es decir, favorecerá la descomposición en sus elementos del  $\text{NH}_3$  formado.

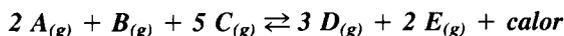
La siguiente tabla muestra, a título de ejemplo, el tanto por ciento en volumen de  $\text{NH}_3$  obtenido en la mezcla de equilibrio ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) para diversas temperaturas y presiones:

Temperatura	Presión en atm				
	1	100	200	600	1 000
200 °C	15,3	80,6	85,8	95,4	98,3
300 °C	2,2	52,1	62,8	84,2	92,6
400 °C	0,44	25,1	36,3	65,2	79,8
500 °C	0,129	10,4	17,6	42,1	57,5
600 °C	0,049	4,5	8,25	23,1	31,4
700 °C	0,0223	2,14	4,1	12,6	12,9

En ella vemos cómo se cumple lo expuesto en a) y en c).

- Para una presión dada, un aumento de temperatura obliga a una disminución en el tanto por ciento de  $\text{NH}_3$  (el equilibrio se desplaza hacia la izquierda).
- Para una temperatura dada, un aumento de presión desplaza el equilibrio hacia la derecha; es decir, hacia una mayor producción de  $\text{NH}_3$ .

- 11.62. *Aplicar la ley de acción de masas y explicar la influencia de la presión y de la temperatura en el equilibrio:*



**Solución:**

$$K_c = \frac{[D]^3 \cdot [E]^2}{[A]^2 \cdot [B] \cdot [C]^5}$$

Como en el primer miembro hay 8 moles gaseosos y en el segundo solamente 5, un aumento de presión desplazará el equilibrio hacia la derecha, mientras que si disminuye la presión el equilibrio se desplazará hacia la izquierda.

La reacción es exotérmica y se verá favorecida por una disminución de temperatura. Por consiguiente, al aumentar la temperatura el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, y, al disminuirla, hacia la derecha.

- 11.63. *Al calentar cloruro de amonio en un recipiente cerrado se descompone de acuerdo con la reacción:*



*Si queremos aumentar la concentración de  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ , tendremos que:*

- a) disminuir la presión;
- b) extraer amoníaco del recipiente;
- c) aumentar la presión.

Señalar la respuesta correcta.

**Solución:** La única respuesta correcta es la c), pues si disminuimos la presión o extraemos amoníaco del recipiente, el equilibrio se desplazará hacia la derecha y la concentración de cloruro de amonio disminuirá.

- 11.64. (\*) Sean dos sistemas químicos en equilibrio situados en dos vasijas contiguas, independientes e iguales, a volumen constante (fig. 11.1).

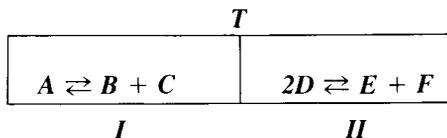


Fig. 11.1

- a) Si todas las sustancias son gaseosas, razonar si se producirá algún desplazamiento de los equilibrios al duplicar exactamente las concentraciones de todas las sustancias. En caso afirmativo, justifíquese hacia dónde.
- b) Sean ahora C y F sustancias sólidas y las restantes gases. Contestar a las mismas cuestiones que en (a) cuando se dupliquen aquellas concentraciones que puedan ser duplicadas.
- c) De nuevo todas las sustancias son gases. Se supone que ningún compuesto del sistema I puede interaccionar con ninguno del II. Razonar si se producirá algún desplazamiento en los equilibrios al eliminar el tabique de separación, T, entre ambos sistemas.

**Solución:**

- a) Para los equilibrios I y II se cumple:

$$K_{c_I} = \frac{[B] \cdot [C]}{[A]} \quad ; \quad K_{c_{II}} = \frac{[E] \cdot [F]}{[D]^2}$$

Al duplicar exactamente las concentraciones de todas las sustancias:

$$Q_I = \frac{[2 B] \cdot [2 C]}{[2 A]} = 2 \cdot K_{c_I} \quad ; \quad Q_{II} = \frac{[2 E] \cdot [2 F]}{[2 D]^2} = K_{c_{II}}$$

Como  $Q_I > K_{c_I}$ , el equilibrio I se desplazará hacia la izquierda, mientras que el II no experimentará desplazamiento alguno, ya que  $Q_{II} = K_{c_{II}}$ .

- b) En este caso los dos equilibrios son heterogéneos, cumpliéndose que:

$$K'_{c_I} = \frac{[B]}{[A]} \quad ; \quad K'_{c_{II}} = \frac{[E]}{[D]^2}$$

Al duplicarse las concentraciones de las sustancias gaseosas:

$$Q'_I = \frac{[2 B]}{[2 A]} = K'_{c_I} \quad ; \quad Q'_{II} = \frac{[2 E]}{[2 D]^2} = \frac{K'_{c_{II}}}{2}$$

El equilibrio I no experimenta desplazamiento alguno (ya que  $Q'_I = K'_{c_I}$ ), mientras que el II se desplaza hacia la derecha, puesto que  $Q'_{II} < K'_{c_{II}}$ .

- c) Si se elimina el tabique de separación entre ambos sistemas, el volumen de los dos se duplica, y, por consiguiente, las concentraciones de cada una de las sustancias quedan reducidas a la mitad.

Para el equilibrio I:

$$Q''_I = \frac{\left[\frac{B}{2}\right] \cdot \left[\frac{C}{2}\right]}{\left[\frac{A}{2}\right]} = \frac{K_{c_I}}{2} < K_{c_I}$$

por lo que el equilibrio se desplaza **hacia la derecha**, mientras que para el equilibrio II:

$$Q''_{II} = \frac{\left[\frac{E}{2}\right] \cdot \left[\frac{F}{2}\right]}{\left[\frac{D}{2}\right]^2} = K_{c_{II}}$$

lo que permite deducir que **dicho equilibrio no experimentará modificación alguna**.

- 11.65. *El principio de Le Chatelier constituye un método de estudio cualitativo de las modificaciones que sufre un equilibrio químico cuando se actúa exteriormente sobre él. Imaginemos un sistema como el de la figura 11.2, en cuyo interior tenemos una mezcla gaseosa ya en equilibrio:*

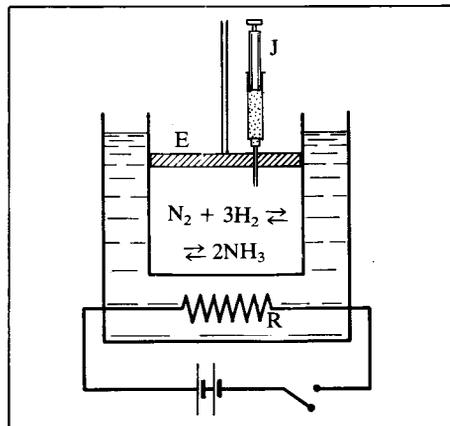
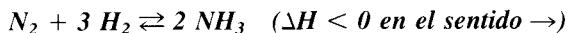


Fig. 11.2



**Razonar qué sucederá cuando:**

- a) *Se mueva hacia arriba el émbolo E.*
- b) *Se inyecte agua con la jeringuilla J, manteniendo E fijo (téngase en cuenta que  $NH_3$  es muy soluble en agua, mientras que  $H_2$  y  $N_2$  lo son poco).*
- c) *Se haga pasar corriente eléctrica por la resistencia R y se espere unos minutos (E se mantiene fijo).*

**Solución:**

- a) Al mover hacia arriba el émbolo E, el volumen del sistema aumenta, con lo que, al disminuir la presión, el equilibrio se desplaza **hacia la izquierda**.
- b) Al inyectar agua, el amoníaco se disuelve en ella, con lo que disminuye su concentración, haciendo que el equilibrio se desplace **hacia la derecha**.
- c) Al pasar la corriente eléctrica a través de la resistencia R aumenta la temperatura del sistema, y como un aumento de temperatura favorece las reacciones endotérmicas, el equilibrio se desplazará en el sentido endotérmico; es decir: **hacia la izquierda**.

# 12. REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE PROTONES

## FORMULARIO-RESUMEN

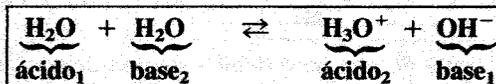
### TEORÍA DE ARRHENIUS

	Ácido, HA	Base, BOH
Disociación	$HA \rightleftharpoons A^- + H^+$	$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-$
Constante de equilibrio	$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H^+]}{[HA]}$	$K_b = \frac{[B^+] \cdot [OH^-]}{[BOH]}$
Neutralización	$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$	

### TEORÍA DE BRONSTED-LOWRY

	Ácido, HA	Base, B
Reacción ácido-base	$\underbrace{HA}_{\text{ácido}_1} + \underbrace{B}_{\text{base}_2} \rightleftharpoons \underbrace{BH^+}_{\text{ácido}_2} + \underbrace{A^-}_{\text{base}_1}$	
Disociación	$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$	$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$
Constante de disociación	$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]}$	$K_b = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]}$
	$K_a \cdot K_b = K_w$	

### AUTOIONIZACIÓN DEL AGUA



$$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \text{ (a } 25^\circ \text{C)}$$

Disolución	A cualquier temperatura	A 25 °C	pH	pOH
Neutra	$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$	7	7
Ácida	$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ M}$ $[\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{ M}$	< 7	> 7
Básica	$[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ M}$ $[\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ M}$	> 7	< 7

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \log \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = \log \frac{1}{[\text{OH}^-]}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

NOTACIÓN pK:

$$\text{pK}_a = -\log K_a$$

$$\text{pK}_b = -\log K_b$$

GRADO DE DISOCIACIÓN DE UN ÁCIDO O DE UNA BASE DÉBILES,  $\alpha$

$$K (K_a \text{ o } K_b) = c \cdot \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

(ley de la dilución de Ostwald)

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{— Si } K < 10^{-6}, \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{c}} \\ \text{— Si } K > 10^{-6}, \quad \alpha = \frac{-K + \sqrt{4cK}}{2c} \end{array} \right.$$

### HIDRÓLISIS

Tipo de sal	Ácido débil + base fuerte	Ácido fuerte + base débil	Ácido débil + base débil
Disociación de la sal	$\text{BA} \rightarrow \text{B}^+ + \text{A}^-$	$\text{BA} \rightarrow \text{B}^+ + \text{A}^-$	$\text{BA} \rightarrow \text{B}^+ + \text{A}^-$
Reacción de hidrólisis	$\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$	$\text{B}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BOH} + \text{H}_3\text{O}^+$	$\text{B}^+ + \text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{BOH}$
Constante de hidrólisis	$K_h = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{K_w}{K_a}$	$K_h = \frac{[\text{BOH}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{B}^+]} = \frac{K_w}{K_b}$	$K_h = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{BOH}]}{[\text{B}^+] \cdot [\text{A}^-]} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$
Grado de hidrólisis	$x = \sqrt{\frac{K_h}{c}}$	$x = \sqrt{\frac{K_h}{c}}$	$x = \frac{\sqrt{K_h}}{1 + \sqrt{K_h}} \left\{ \begin{array}{l} x = \sqrt{K_h} \\ \text{si } K_h \ll 1 \end{array} \right.$
pH	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \log c$	$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{pK}_b - \frac{1}{2} \log c$	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \text{pK}_b$

### DISOLUCIONES REGULADORAS O AMORTIGUADORAS

Disolución concentrada de un ácido débil y de una de sus sales muy disociada:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]}$$

Disolución concentrada de una base débil y de una de sus sales muy disociada:

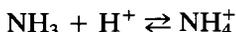
$$[\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{[\text{base}]}{[\text{sal}]}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_b + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{sal}]}$$

## 12. REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE PROTONES

- 12.1. *Justificar el carácter básico del amoníaco de acuerdo con la teoría de Brönsted y Lowry.*

**Solución:** El amoníaco es una base, puesto que es capaz de aceptar un protón, transformándose en su ácido conjugado,  $\text{NH}_4^+$ :



- 12.2. *¿Puede decirse que el dióxido de carbono es un ácido? Razonar la respuesta.*

**Solución:** El dióxido de carbono puede considerarse como un ácido según la teoría de Lewis, puesto que es capaz de aceptar la compartición de una pareja de electrones.

- 12.3. *Aplicando la teoría de Brönsted y Lowry, razonar si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones:*

- Un ácido reacciona con su base conjugada dando lugar a una disolución neutra.*
- Un ácido reacciona con su base conjugada formando la sal correspondiente y agua.*
- La base conjugada de un ácido débil es una base fuerte.*
- La base conjugada de un ácido fuerte es una base fuerte.*
- Un ácido y una base conjugada se diferencian en un protón.*

**Solución:**

- y b) **Falsas.** Un ácido no puede reaccionar con su base conjugada.
- Cierta.** Cuanto más débil sea un ácido, más fuerte será su base conjugada, y viceversa.
- Falsa,** por la misma razón.
- Cierta.** Un ácido, al perder un protón, se transforma en su base conjugada.

- 12.4. *Completar la siguiente tabla y ordenar, según la fuerza relativa, los ácidos y las bases conjugadas que en ella aparecen.*

Especie química		$K_a$	$K_b$
Ácido	Base		
$\text{CH}_3\text{-COOH}$	—	$1,8 \cdot 10^{-5}$	—
—	$\text{NH}_3$	—	$1,8 \cdot 10^{-5}$
$\text{HCN}$	—	$4,9 \cdot 10^{-10}$	—
$\text{HSO}_4^-$	—	$1,2 \cdot 10^{-2}$	—
—	$\text{HCOO}^-$	—	$4,8 \cdot 10^{-11}$

**Solución:**

Especie química		$K_a$	$K_b$
Ácido	Base		
$\text{CH}_3\text{-COOH}$	$\text{CH}_3\text{-COO}^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-10}$
$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3$	$5,6 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
$\text{HCN}$	$\text{CN}^-$	$4,9 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
$\text{HSO}_4^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-13}$
$\text{HCOOH}$	$\text{HCOO}^-$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$

- Ácidos según su fuerza relativa decreciente:  
 $\text{HSO}_4^- > \text{HCOOH} > \text{CH}_3\text{-COOH} > \text{NH}_4^+ > \text{HCN}$
- Bases según su fuerza relativa decreciente:  
 $\text{CN}^- > \text{NH}_3 > \text{CH}_3\text{-COO}^- > \text{HCOO}^- > \text{SO}_4^{2-}$

12.5. A partir de la tabla de valores de  $K_a$  que se inserta a continuación:

Ácido		Base conjugada		$K_a$ (a 25 °C)
Ácidos fuertes ↓ Ácidos débiles	$\text{HSO}_4^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	Bases débiles ↑ Bases fuertes	$1,2 \cdot 10^{-2}$
	$\text{HCOOH}$	$\text{HCOO}^-$		$2,1 \cdot 10^{-4}$
	$\text{CH}_3\text{-COOH}$	$\text{CH}_3\text{-COO}^-$		$1,8 \cdot 10^{-5}$
	$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3$		$5,6 \cdot 10^{-10}$
	$\text{HCN}$	$\text{CN}^-$		$4,9 \cdot 10^{-10}$
	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_2^-$		Muy pequeña

deducir si pueden tener lugar, o no, las siguientes reacciones:

- $\text{HCN} + \text{HCOO}^- \longrightarrow \text{CN}^- + \text{HCOOH}$
- $\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{-COO}^- \longrightarrow \text{NH}_2^- + \text{CH}_3\text{-COOH}$
- $\text{HCN} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{CN}^- + \text{NH}_4^+$
- $\text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{NH}_3 + \text{HSO}_4^-$
- $\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{CN}^- \longrightarrow \text{HCN} + \text{CH}_3\text{-COO}^-$

**Solución:** Cuanto más fuerte sea un ácido (es decir, cuanto mayor sea el valor de  $K_a$ ) con mayor facilidad cederá su protón. Por consiguiente:

- $K_{a(\text{HCN})} = 4,9 \cdot 10^{-10}$ ;  $K_{a(\text{HCOOH})} = 2,1 \cdot 10^{-4}$ ;  
 $K_{a(\text{HCN})} < K_{a(\text{HCOOH})}$ . La reacción no se verificará.
- $K_{a(\text{NH}_3)}$  = muy pequeña;  $K_{a(\text{CH}_3\text{-COOH})} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ;  
 $K_{a(\text{NH}_3)} < K_{a(\text{CH}_3\text{-COOH})}$ . La reacción no se verifica.

- c)  $K_a(\text{HCN}) = 4,9 \cdot 10^{-10}$ ;  $K_a(\text{NH}_4^+) = 5,6 \cdot 10^{-10}$ ;  
 $K_a(\text{HCN}) < K_a(\text{NH}_4^+)$ . **La reacción no se verifica.**
- d)  $K_a(\text{NH}_4^+) = 5,6 \cdot 10^{-10}$ ;  $K_a(\text{HSO}_4^-) = 1,2 \cdot 10^{-2}$ ;  
 $K_a(\text{NH}_4^+) < K_a(\text{HSO}_4^-)$ . **La reacción no se verifica.**
- e)  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_a(\text{HCN}) = 4,9 \cdot 10^{-10}$ ;  
 $K_a(\text{CH}_3\text{-COOH}) > K_a(\text{HCN})$ . **La reacción sí tiene lugar.**

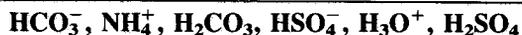
**Sólo se verifica la reacción e). Las demás tienen lugar, precisamente, en el sentido opuesto al indicado.**

12.6. *Las siguientes reacciones, verificadas en disolución acuosa, se encuentran casi totalmente desplazadas hacia la derecha:*

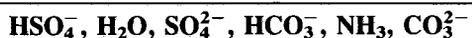
- a)  $\text{NH}_4^+ + \text{CO}_3^{2-} \longrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{NH}_3$ ;  
 b)  $\text{HSO}_4^- + \text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{SO}_4^{2-}$ ;  
 c)  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ ;  
 d)  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$ ;  
 e)  $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{NH}_4^+$ .

*Ordenar los ácidos  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , y las bases  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_3$ , según su fuerza ácida y básica creciente, respectivamente.*

**Solución:** La secuencia de ácidos según su fuerza creciente es:



y la de las bases:



12.7. *De acuerdo con la teoría de Brönsted-Lowry, ¿cuáles de las siguientes especies químicas pueden actuar sólo como ácidos, cuáles como bases y cuáles como ácidos y bases:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ?*

**Solución:**

Ácidos	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{HClO}_4$ , $\text{H}_3\text{O}^+$ , $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{H}_2\text{CO}_3$
Bases	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{ClO}_4^-$ , $\text{S}^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$
Ácidos y bases	$\text{HSO}_4^-$ , $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{OH}^-$ , $\text{HS}^-$ , $\text{NH}_3$ , $\text{HCO}_3^-$

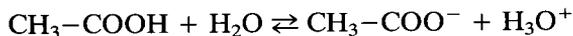
12.8. *Si se mezclan 50 cm<sup>3</sup> de una disolución 0,5 M de ácido acético con 50 cm<sup>3</sup> de otra disolución 0,5 M de cianuro de potasio, se produce la reacción:*



Calcular el valor de la constante de equilibrio correspondiente a esta reacción, y predecir el sentido en que se verificará. Los valores de las constantes de acidez correspondientes a los ácidos acético y cianhídrico son, respectivamente,  $1,8 \cdot 10^{-5}$  y  $4,9 \cdot 10^{-10}$ .

**Solución:**

Como para la reacción:



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

y para la:



$$K'_a = \frac{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]} = 4,9 \cdot 10^{-10}$$

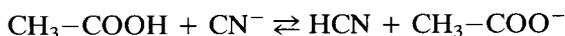
mientras que para la reacción pedida:

$$K = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{CH}_3\text{-COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}] \cdot [\text{CN}^-]}$$

se deduce que:

$$K = \frac{K_a}{K'_a} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{4,9 \cdot 10^{-10}} = \boxed{3,7 \cdot 10^4}$$

Ya que el ácido acético es más fuerte que el cianhídrico, el equilibrio



se encontrará desplazado **hacia la derecha**, como lo demuestra el valor tan elevado de K. **El ácido acético desplaza al cianhídrico de sus sales.**

**12.9.** ¿Cuál es la concentración de catión hidronio en una disolución acuosa 0,1 molar de HCl, supuesto completamente disociado?

**Solución:** La concentración total de catión hidronio en la disolución será la suma de la que aporta el HCl, más la que proporciona el agua en su autoionización. Como la disociación del HCl es total, ya que se trata de un ácido fuerte:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCl}] = 10^{-1}$  M. Por otra parte, este aumento de la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  retrograda el equilibrio de autoionización del agua, cumpliéndose que:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-1} \text{ M}} = 10^{-13} \text{ M}$$

Como al ionizarse el agua se producen igual número de cationes  $\text{H}_3\text{O}^+$  y aniones  $\text{OH}^-$ , la concentración de cationes hidronio aportados por el agua es  $10^{-13}$  M, enteramente despreciable frente a la suministrada por el ácido clorhídrico. Por tanto:

$$\boxed{[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 10^{-1} \text{ M}}$$

Esta conclusión es general; sólo si la concentración de HCl fuese  $\leq 10^{-7}$  M habría que tener en cuenta los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  producidos por la disociación del agua.

12.10. *¿Cuál es el pH de una disolución acuosa 0,05 molar de ácido clorhídrico?*

**Solución:** Se trata de un ácido fuerte, cuya disociación es completa. Como se puede despreciar la aportación de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  producida por la ionización del agua, resulta:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{HCl}] = 0,05 \text{ M} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

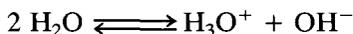
Por tanto:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \log \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (5 \cdot 10^{-2}) = \\ &= 2 - \log 5 = 2 - 0,70 = \boxed{1,30} \end{aligned}$$

12.11. *Calcular el pH de una disolución  $10^{-7}$  M de ácido clorhídrico.*

**Solución:** El ácido clorhídrico en disolución acuosa se disocia en su totalidad, produciendo una concentración de cationes hidronio de  $10^{-7}$  moles/litro.

Sin embargo, como esta concentración es muy pequeña, hay que tener también en cuenta la suministrada por el agua en su disociación:



Si designamos a esta concentración por  $x$ , como:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

resulta:

$$\begin{aligned} (10^{-7} + x) \cdot x &= 10^{-14} \\ x^2 + 10^{-7} \cdot x - 10^{-14} &= 0 \end{aligned}$$

ecuación de segundo grado cuya solución positiva es:

$$x = 0,618 \cdot 10^{-7}$$

Por tanto, la concentración total de cationes hidronio en la disolución es:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ moles/l} + 0,618 \cdot 10^{-7} \text{ moles/l} = 1,618 \cdot 10^{-7} \text{ moles/l}$$

Hallemos, por último, el pH de la disolución:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1,618 \cdot 10^{-7}) = 7 - \log 1,618 = \boxed{6,79}$$

12.12. Hallar el pH de una disolución 1/64 N de hidróxido de bario.

**Solución:** Considerando el hidróxido de bario como una base fuerte cuya disociación es prácticamente total:



$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \frac{1 \text{ eq-g Ba(OH)}_2}{64 \text{ litro}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba(OH)}_2}{2 \text{ eq-g Ba(OH)}_2} \cdot \frac{2 \text{ moles OH}^-}{1 \text{ mol Ba(OH)}_2} = \\ &= 1,5625 \cdot 10^{-2} \text{ M} \end{aligned}$$

resulta:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (1,5625 \cdot 10^{-2}) = 2 - 0,19 = 1,81$$

Por tanto:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,81 = \boxed{12,19}$$

También se puede resolver de la forma siguiente:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{1,5625 \cdot 10^{-2} \text{ M}} = 6,4 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (6,4 \cdot 10^{-13}) = 13 - \log 6,4 = \\ &= 13 - 0,81 = \boxed{12,19} \end{aligned}$$

12.13. ¿Cuál es la concentración de iones  $\text{OH}^-$  en una disolución de  $\text{pH} = 10,40$ ?

**Solución:** Si  $\text{pH} = 10,40$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{antilog}(-10,40) = 4 \cdot 10^{-11} \text{ M}$ .

$$\text{Por tanto: } [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{4 \cdot 10^{-11} \text{ M}} = \boxed{2,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles/litro}}$$

O también:  $\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 10,40 = 3,60$ , de donde:

$$[\text{OH}^-] = \text{antilog}(-3,60) = \boxed{2,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles/litro}}$$

- 12.14. (\*) 0,50 gramos de un ácido HA, de peso molecular 100, que se disocia en agua según la ecuación:  $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$ , se disuelven en agua para obtener 125 ml de disolución cuyo pH = 2,00. ¿Cuál es el grado de disociación del ácido?

**Solución:** Calculemos, en primer lugar, la concentración molar del ácido:

$$c = \frac{0,50 \text{ g HA}}{125 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{1 \text{ 000 ml disolución}}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HA}}{100 \text{ g HA}} =$$

$$= 4 \cdot 10^{-2} \text{ moles/litro}$$

De acuerdo con el concepto de pH, la concentración de cationes hidronio en la disolución ácida será:

$$[H_3O^+] = \text{antilog}(-\text{pH}) = 10^{-2} \text{ moles/l}$$

Sea  $\alpha$  el grado de disociación del ácido. Ya que  $[H_3O^+] = c \cdot \alpha$ , resulta:

$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{c} = \frac{10^{-2} \text{ moles/l}}{4 \cdot 10^{-2} \text{ moles/l}} = \boxed{0,25}$$

- 12.15. Se tiene una disolución acuosa de un ácido monoprótico, cuya concentración es 8 g/l. Su masa molecular es 62 y su grado de disociación 0,3. Calcular:

- el valor de la constante de disociación del ácido;
- el grado de disociación del ácido, tras añadir 1 gramo de HCl a 100 ml de la anterior disolución (despréciase el aumento de volumen);
- la concentración de catión oxonio y el pH de esta última disolución.

**Solución:**

- Para un ácido monoprótico, HA, que en disolución acuosa se disocia según la ecuación:



la constante de disociación vale:

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{c \cdot \alpha \cdot c \cdot \alpha}{c \cdot (1 - \alpha)} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Como  $c = 8 \frac{\text{g}}{\text{l}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{62 \text{ g}} = \frac{4}{31}$  moles/l, y  $\alpha = 0,3$ , resulta:

$$K_a = \frac{\frac{4}{31} \cdot 0,3^2}{1 - 0,3} = \boxed{1,66 \cdot 10^{-2}}$$

- b) Al añadir a 100 ml de la disolución anterior 1 gramo de HCl, éste se disocia totalmente, originando una concentración de catión hidronio de:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1 \text{ g HCl}}{100 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,46 \text{ g HCl}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_3\text{O}^+}{1 \text{ mol HCl}} \cdot \frac{1 \text{ 000 ml disolución}}{1 \text{ l disolución}} = 0,2743 \text{ moles/l}$$

La presencia en la disolución de esta concentración suplementaria de cationes hidronio retrograda la disociación del ácido monoprótico:  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ , cumpliéndose que:

$$[\text{A}^-] = c \cdot \alpha; [\text{H}_3\text{O}^+] = c \cdot \alpha + 0,2743; [\text{HA}] = c \cdot (1 - \alpha)$$

Por lo tanto:

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{c \cdot \alpha [c \cdot \alpha + 0,2743]}{c \cdot (1 - \alpha)} = \\ &= \frac{\alpha (c \cdot \alpha + 0,2743)}{1 - \alpha} = 1,66 \cdot 10^{-2} \end{aligned}$$

Como  $c = \frac{4}{31}$  moles/l = 0,1290 moles/l, sustituyendo, resulta:

$$0,1290 \alpha^2 + 0,2909 \alpha - 0,0166 = 0$$

La solución positiva de esta ecuación de segundo grado es:

$$\alpha = 0,056$$

- c) La concentración de catión oxonio en esta última disolución es:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= c \cdot \alpha + 0,2743 = (0,1290 \cdot 0,056 + 0,2743) \text{ moles/l} = \\ &= 0,281 \text{ moles/l} \end{aligned}$$

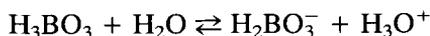
y el pH valdrá:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,281 = 0,55$$

13

- 12.16. (\*) El ácido bórico en disolución acuosa libera un protón. En una disolución de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0,1 M, la concentración de protones es  $1,05 \cdot 10^{-5}$  M. Hallar la constante de equilibrio.

**Solución:** En disolución acuosa el ácido bórico se disocia según la ecuación:



cumpléndose que:

$$K_a = \frac{[\text{H}_2\text{BO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{BO}_3]}$$

Como  $[\text{H}_2\text{BO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[\text{H}_3\text{BO}_3] \approx 10^{-1} \text{ M}$ , resulta:

$$K_a = \frac{1,05 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ M}}{10^{-1} \text{ M}} = \boxed{1,1 \cdot 10^{-9}}$$

- 12.17. *Escribir, por orden creciente de pH, las disoluciones acuosas 0,1 M de los compuestos siguientes: ácido hipocloroso, hidróxido de sodio, ácido nítrico, nitrito de sodio y nitrato de potasio. Formular los distintos compuestos e indicar su carácter ácido, neutro o básico en disolución acuosa.*

**Solución:** El ácido nítrico es más fuerte que el ácido hipocloroso. Por otra parte, la disolución acuosa de nitrato de potasio es neutra, ya que no experimenta hidrólisis. En cambio, la disolución de nitrito de sodio es básica, a causa de la hidrólisis del anión nitrito. Más básica, todavía, es la disolución de hidróxido de sodio.

Por consiguiente, la secuencia creciente de pH para las disoluciones de los compuestos citados es:

	Compuesto	Fórmula	Carácter de la disolución
pH creciente ↓	Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	ácida
	Ácido hipocloroso	HClO	ácida
	Nitrato de potasio	KNO <sub>3</sub>	neutra
	Nitrito de sodio	NaNO <sub>2</sub>	básica
	Hidróxido de sodio	NaOH	básica

- 12.18. *Calcular la constante de disociación del ácido hipocloroso, sabiendo que una disolución acuosa 0,30 M de este ácido tiene un pH de 4,02 a 25 °C.*

**Solución:** La concentración de catión hidronio en la disolución es:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{antilog}(-\text{pH}) = \text{antilog}(-4,02) = 9,55 \cdot 10^{-5} \text{ moles/l}$$

Como el ácido hipocloroso en disolución acuosa se disocia de acuerdo con la ecuación:



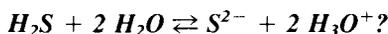
y las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio son:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{ClO}^-] = 9,55 \cdot 10^{-5} \text{ moles/l}; [\text{HClO}] \approx 0,30 \text{ moles/l}$$

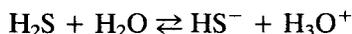
el valor de la constante de disociación será:

$$K_a = \frac{[\text{ClO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HClO}]} = \frac{9,55 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot 9,55 \cdot 10^{-5} \text{ M}}{0,3 \text{ M}} = \boxed{3,04 \cdot 10^{-8}}$$

- 12.19. (\*) *La primera constante de acidez del  $H_2S$  vale  $9,1 \cdot 10^{-8}$  y la segunda,  $1,1 \cdot 10^{-14}$ . ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio del proceso:*



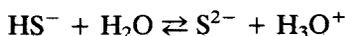
**Solución:** El  $H_2S$  se disocia, en una primera etapa, de acuerdo con la ecuación:



siendo:

$$K_1 = \frac{[HS^-] \cdot [H_3O^+]}{[H_2S]} = 9,1 \cdot 10^{-8}$$

Por otra parte, la segunda disociación se verifica según:



para lo cual:

$$K_2 = \frac{[S^{2-}] \cdot [H_3O^+]}{[HS^-]} = 1,1 \cdot 10^{-14}$$

Para el proceso global:



la constante de equilibrio vale:

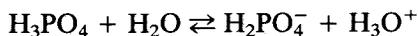
$$K = \frac{[S^{2-}] \cdot [H_3O^+]^2}{[H_2S]}$$

Se puede comprobar fácilmente que:

$$K = K_1 \cdot K_2 = 9,1 \cdot 10^{-8} \cdot 1,1 \cdot 10^{-14} = \boxed{10^{-21}}$$

- 12.20. *Calcular las concentraciones de los iones  $H_3O^+$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  y  $PO_4^{3-}$  en una disolución de  $H_3PO_4$  0,050 M. Las constantes de disociación sucesivas del ácido fosfórico son:  $K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$  y  $K_3 = 2,2 \cdot 10^{-13}$ .*

**Solución:** Comparando las constantes de disociación del ácido fosfórico, vemos que la primera disociación es la que predomina. Por lo tanto, vamos a prescindir, **en principio**, de las otras dos disociaciones y considerar sólo la primera:



$$K_1 = \frac{[H_2PO_4^-] \cdot [H_3O^+]}{[H_3PO_4]}$$

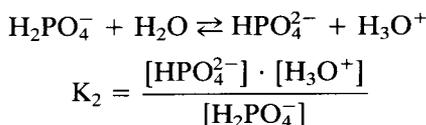
Sea  $x$  la concentración molar de ácido fosfórico que se disocia. En el momento de alcanzarse el equilibrio:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = x$ ;  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = x$ ;  $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0,050 - x$ . Sustituyendo en la ecuación anterior, tenemos:

$$7,5 \cdot 10^{-3} = \frac{x \cdot x}{0,050 - x}$$

que, resuelta, nos da:  $x = 0,016$ . Por tanto:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= x = 0,016 \text{ M}; [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = x = 0,016 \text{ M} \\ [\text{H}_3\text{PO}_4] &= 0,050 - x = 0,034 \text{ M} \end{aligned}$$

Consideremos, ahora, la segunda disociación:



Esta disociación es muy pequeña, dado que la concentración de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  disociable también es pequeña y, además, porque  $K_2 \ll K_1$ . Si designamos por  $y$  la concentración, en moles/l, de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  que se disocia, en el equilibrio tendremos:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,016 + y; \quad [\text{HPO}_4^{2-}] = y; \quad [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,016 - y$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación que representa la segunda disociación del ácido fosfórico, resulta:

$$6,2 \cdot 10^{-8} = \frac{(0,016 + y) \cdot y}{0,016 - y}$$

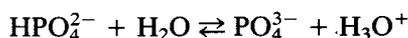
Por las razones antes expuestas,  $y$  debe ser muy pequeña y completamente despreciable frente a  $0,016$ , tanto en el numerador como en el denominador. Teniendo esto en cuenta, la ecuación anterior queda reducida a:

$$6,2 \cdot 10^{-8} \approx \frac{0,016 \cdot y}{0,016}$$

de donde:  $y = 6,2 \cdot 10^{-8}$  M. Por tanto:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,016 \text{ M}; [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,016 \text{ M}; [\text{HPO}_4^{2-}] = 6,2 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

Vamos a considerar, por último, la tercera disociación:



todavía de menor importancia que la anterior. Su constante es:

$$K_3 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

Si se disocian  $z$  moles/l de  $\text{HPO}_4^{2-}$ , las concentraciones en el equilibrio serán:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,016 + z$ ;  $[\text{PO}_4^{3-}] = z$ ;  $[\text{HPO}_4^{2-}] = 6,2 \cdot 10^{-8} - z$ . La sustitución de estas concentraciones iónicas en la ecuación correspondiente a la tercera disociación del ácido fosfórico conduce a:

$$2,2 \cdot 10^{-13} = \frac{z \cdot (0,016 + z)}{6,2 \cdot 10^{-8} - z}$$

Despreciando la  $z$  que aparece como sumando tanto en el numerador como en el denominador, y resolviendo la ecuación, se obtiene:  $z = 8,5 \cdot 10^{-19}$ . Por tanto, las concentraciones iónicas pedidas son:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,016 \text{ M}; [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,016 \text{ M}; [\text{HPO}_4^{2-}] = 6,2 \cdot 10^{-8} \text{ M};$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 8,5 \cdot 10^{-19} \text{ M}$$

**12.21.** *Teniendo en cuenta que el pH de una disolución 0,01 N de amoníaco es 10,63, calcular el valor de la constante  $K_b$ .*

**Solución:** Ya que el pH de la disolución es 10,63, su pOH valdrá:

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 10,63 = 3,37$$

y, en consecuencia:

$$[\text{OH}^-] = \text{antilog}(-\text{pOH}) = \text{antilog}(-3,37) = 4,27 \cdot 10^{-4} \text{ moles/litro}$$

El amoníaco en disolución acuosa se disocia según la ecuación:



siendo:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

En el momento de alcanzarse el equilibrio de disociación:

$$[\text{NH}_4^+] \approx [\text{OH}^-] = 4,27 \cdot 10^{-4} \text{ moles/litro}$$

$$[\text{NH}_3] = 10^{-2} \text{ moles/l} - 4,27 \cdot 10^{-4} \text{ moles/l} = 9,573 \cdot 10^{-3} \text{ moles/l}$$

Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante  $K_b$ , tendremos:

$$K_b = \frac{4,27 \cdot 10^{-4} \text{ moles/l} \cdot 4,27 \cdot 10^{-4} \text{ moles/l}}{9,573 \cdot 10^{-3} \text{ moles/l}} = \boxed{1,9 \cdot 10^{-5}}$$

- 12.22. (\*) A 25 °C una disolución 0,10 M de un ácido débil monoprotónico, HA, tiene una constante de disociación de  $3,5 \cdot 10^{-8}$ . Calcular las concentraciones en el equilibrio de las distintas especies en la disolución. ¿Cuál es el pH de la disolución?

**Solución:** El ácido HA en disolución acuosa se disocia según:



siendo:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

Si designamos por  $x$  la concentración de ácido que se disocia, en el momento de alcanzarse el equilibrio tendremos:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x \quad ; \quad [\text{A}^-] = x \quad ; \quad [\text{HA}] = 0,10 - x$$

Por consiguiente:

$$3,5 \cdot 10^{-8} = \frac{x \cdot x}{0,10 - x}$$

Como  $K_a < 10^{-6}$ ,  $x$  será también muy pequeño y se puede despreciar frente a 0,10 en el denominador. De esta forma, la ecuación anterior queda reducida a:

$$3,5 \cdot 10^{-8} = \frac{x^2}{0,10}$$

de donde:  $x = 5,916 \cdot 10^{-5}$  M.

Por tanto, las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio serán:

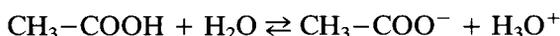
$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 5,916 \cdot 10^{-5} \text{ M}; \quad [\text{A}^-] = 5,916 \cdot 10^{-5} \text{ M};$ $[\text{HA}] \approx 0,10 \text{ M}$
---

Calculemos, ahora, el pH de la disolución:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (5,916 \cdot 10^{-5}) = \boxed{4,23}$$

- 12.23. Una disolución es simultáneamente 1,000 M en ácido acético y 0,010 M en ácido nítrico. ¿Cuánto vale su pH? ¿Cuál es la concentración en ion acetato? Para el ácido acético,  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

**Solución:** En disolución acuosa, el ácido acético se encuentra parcialmente disociado, de acuerdo con la ecuación:



siendo:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

La presencia en dicha disolución del ácido nítrico, cuya disociación prácticamente total proporciona una concentración 0,010 M de catión oxonio, retrograda la disociación del ácido acético. Sea  $x$  la concentración molar de ácido acético disociado. Tenemos:

$$[\text{CH}_3\text{-COO}^-] = x; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = x + 0,010; \quad [\text{CH}_3\text{-COOH}] = 1 - x$$

cumpléndose, en consecuencia, que:

$$\frac{x \cdot (x + 0,010)}{1 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

de donde:

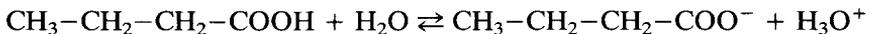
$$x = \boxed{[\text{CH}_3\text{-COO}^-] = 1,56 \cdot 10^{-3} \text{ M}}$$

Ya que:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= x + 0,010 = 1,156 \cdot 10^{-2} \text{ M} \\ \text{pH} &= -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1,156 \cdot 10^{-2}) = \\ &= 2 - \log 1,156 = 2 - 0,06 = \boxed{1,94} \end{aligned}$$

**12.24.** *Calcular el pH y el grado de disociación del ácido butanoico en una disolución 0,1 M del mismo ( $K_a = 1,5 \cdot 10^{-5}$ ).*

**Solución:** El ácido butanoico, en disolución acuosa, se disocia de acuerdo con la ecuación:



siendo:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}]}$$

Si el grado de disociación es  $\alpha$ , en el momento de alcanzarse el equilibrio tendremos:

$$[\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = c \cdot \alpha$$

$$[\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}] = c \cdot (1 - \alpha)$$

Por tanto:

$$K_a = \frac{c \cdot \alpha \cdot c \cdot \alpha}{c \cdot (1 - \alpha)} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

de donde:

$$\alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 \cdot c \cdot K_a}}{2c}$$

Como la constante  $K_a$ , aunque mayor que  $10^{-6}$ , es relativamente pequeña, se cumplirá que:  $K_a^2 \ll 4c \cdot K_a$ , por lo que resulta finalmente:

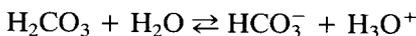
$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{-K_a + \sqrt{4c \cdot K_a}}{2c} = \frac{-1,5 \cdot 10^{-5} + \sqrt{4 \cdot 10^{-1} \cdot 1,5 \cdot 10^{-5}}}{2 \cdot 10^{-1}} = \\ &= \boxed{1,22 \cdot 10^{-2}} \end{aligned}$$

Como  $[\text{H}_3\text{O}^+] = c \cdot \alpha = 10^{-1} \text{ moles/l} \cdot 1,22 \cdot 10^{-2} = 1,22 \cdot 10^{-3} \text{ moles/l}$ , resulta:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1,22 \cdot 10^{-3}) = 3 - \log 1,22 = \boxed{2,91}$$

**12.25.** *El valor de la primera constante de acidez del ácido carbónico es  $4,3 \cdot 10^{-7}$ . Calcular el pH de una disolución acuosa 0,01 M de  $\text{CO}_2$ .*

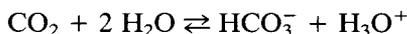
**Solución:** Aunque se podría considerar que el  $\text{CO}_2$ , al disolverse en agua, reacciona con ella formando  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , que sufre una primera disociación:



siendo:

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

se ha comprobado que sólo un 1 % del  $\text{CO}_2$  disuelto origina  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , por lo que será más correcto escribir:



$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2]}$$

Si designamos por  $c$  la molaridad de la disolución y por  $\alpha$  el grado de disociación, tenemos:  $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{HCO}_3^-] = c \cdot \alpha$ ;  $[\text{CO}_2] = c \cdot (1 - \alpha)$ , va-

lores que, substituidos en la expresión de la constante de disociación, conducen a:

$$K_1 = \frac{c \cdot \alpha \cdot c \cdot \alpha}{c \cdot (1 - \alpha)} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

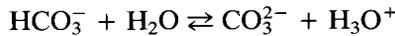
Como  $K_1 < 10^{-6}$ , se puede despreciar  $\alpha$  frente a 1, sin cometer error apreciable y tenemos:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_1}{c}} = \sqrt{\frac{4,3 \cdot 10^{-7}}{10^{-2}}} = 6,56 \cdot 10^{-3}$$

y, en consecuencia:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c \cdot \alpha = 10^{-2} \text{ M} \cdot 6,56 \cdot 10^{-3} = 6,56 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Esta concentración de ion oxonio es la suministrada en la primera disociación, que, como puede verse, es muy pequeña, dado que la constante es mucho menor que la unidad. Hay otra segunda disociación:

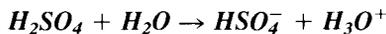


que suministra nuevos iones oxonio, pero que es, a efectos prácticos, totalmente despreciable, porque la concentración de  $\text{HCO}_3^-$  disociable es muy pequeña, y además  $K_2 \ll K_1$ .

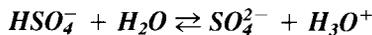
Por tanto:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (6,56 \cdot 10^{-5}) = \boxed{4,18}$$

12.26. *El ácido sulfúrico se disocia en el agua de acuerdo con la siguiente ecuación:*



*y, al propio tiempo, el  $\text{HSO}_4^-$  se disocia como sigue:*



*valiendo la constante correspondiente a esta segunda disociación  $1,26 \cdot 10^{-2}$ . Calcular, en el caso de una disolución 0,20 M, las concentraciones de los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{HSO}_4^-$ .*

**Solución:** La primera disociación del ácido sulfúrico es prácticamente completa, por lo que si sólo consideramos esta primera disociación:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,20 \text{ M}; \quad [\text{HSO}_4^-] = 0,20 \text{ M}$$

Pero sucede que la segunda disociación eleva la concentración de ion oxonio, a la vez que se ve retrogradada por la concentración de este ion procedente de la primera disociación. Consideremos que se disocian  $x$  moles/l de anión hidrogenosulfato,  $\text{HSO}_4^-$ , con lo que tendremos en el equilibrio las siguientes concentraciones:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,20 + x; \quad [\text{SO}_4^{2-}] = x; \quad [\text{HSO}_4^-] = 0,20 - x$$

Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante de equilibrio

$$K_2 = \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

tenemos:

$$1,26 \cdot 10^{-2} = \frac{x \cdot (0,20 + x)}{0,20 - x}$$

de donde:  $x = 0,0113$ . Por lo tanto:

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,2113 \text{ M};$	$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,0113 \text{ M};$	$[\text{HSO}_4^-] = 0,1887 \text{ M}$
--	--	---------------------------------------

12.27. *Teniendo en cuenta el valor correspondiente a la constante de la segunda disociación del ácido sulfúrico, recogido en el problema anterior, calcular el pH de las siguientes disoluciones:*

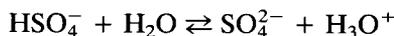
- a) de  $\text{KHSO}_4$  0,1 M;
- b) de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M;
- c) de  $\text{KHSO}_4$  0,01 M;
- d) de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,01 M.

**Solución:**

- a) El  $\text{KHSO}_4$  se encuentra totalmente disociado en agua, según:



mientras que el anión hidrogenosulfato,  $\text{HSO}_4^-$ , experimenta en disolución acuosa una segunda disociación:



Si se disocian  $x$  moles/l de anión hidrogenosulfato, las concentraciones en el equilibrio serán:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = x \quad ; \quad [\text{HSO}_4^-] = 0,1 - x$$

Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante de equilibrio:

$$K_2 = \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

tenemos:

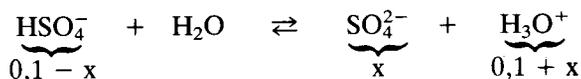
$$1,26 \cdot 10^{-2} = \frac{x \cdot x}{0,1 - x} = \frac{x^2}{0,1 - x}$$

de donde:  $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,975 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .

Por tanto:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (2,975 \cdot 10^{-2}) = \boxed{1,53}$$

- b) En este caso, la primera disociación del ácido sulfúrico produce una concentración 0,1 M de cationes hidronio, a la que hay que sumar la procedente de la segunda disociación:



Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante de equilibrio:

$$K_2 = \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

tenemos:

$$1,26 \cdot 10^{-2} = \frac{x \cdot (0,1 + x)}{0,1 - x}$$

de donde:  $x \approx 0,01$ .

Por tanto:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 + x = (0,1 + 0,01)$  moles/l = 0,11 moles/l, y, en consecuencia:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,11 = \boxed{0,96}$$

- c) Procediendo de forma análoga a la seguida en el apartado a):

$$[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = x \quad ; \quad [\text{HSO}_4^-] = 0,01 - x$$

$$K_2 = \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{x \cdot x}{0,01 - x} = \frac{x^2}{0,01 - x} = 1,26 \cdot 10^{-2}$$

de donde:  $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 6,57 \cdot 10^{-3}$  M.

Por tanto:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (6,57 \cdot 10^{-3}) = \boxed{2,18}$$

- d) Lo mismo que en el apartado b):



$$K_2 = \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{x \cdot (0,01 + x)}{0,01 - x} = 1,26 \cdot 10^{-2}$$

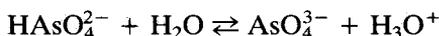
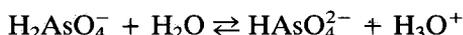
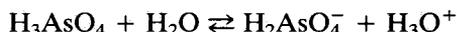
de donde:  $x = 4,6 \cdot 10^{-3}$ .

Por tanto:  $[H_3O^+] = 0,01 + x = (0,01 + 0,0046)$  moles/l = 0,0146 moles/l, y, en consecuencia:

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 0,0146 = \boxed{1,84}$$

- 12.28. Hemos preparado una disolución de ácido arsénico,  $H_3AsO_4$ , en la que un análisis de las especies presentes en el equilibrio revela las siguientes concentraciones:  $[H_3AsO_4] = 0,38$  M;  $[H_2AsO_4^-] = 6,95 \cdot 10^{-3}$  M;  $[HAsO_4^{2-}] = 2,8 \cdot 10^{-8}$  M;  $[AsO_4^{3-}] = 6 \cdot 10^{-19}$  M, y  $[H_3O^+] = 0,0139$  M. Calcular el valor de las tres constantes de disociación del ácido arsénico.

**Solución:** Las reacciones sucesivas de disociación del ácido arsénico son:



Por tanto:

$$K_1 = \frac{[H_2AsO_4^-] \cdot [H_3O^+]}{[H_3AsO_4]} = \frac{6,95 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot 0,0139 \text{ M}}{0,38 \text{ M}} = \boxed{2,5 \cdot 10^{-4}}$$

$$K_2 = \frac{[HAsO_4^{2-}] \cdot [H_3O^+]}{[H_2AsO_4^-]} = \frac{2,8 \cdot 10^{-8} \text{ M} \cdot 0,0139 \text{ M}}{6,95 \cdot 10^{-3} \text{ M}} = \boxed{5,6 \cdot 10^{-8}}$$

$$K_3 = \frac{[AsO_4^{3-}] \cdot [H_3O^+]}{[HAsO_4^{2-}]} = \frac{6 \cdot 10^{-19} \text{ M} \cdot 0,0139 \text{ M}}{2,8 \cdot 10^{-8} \text{ M}} = \boxed{3 \cdot 10^{-13}}$$

- 12.29. (\*) El pH de 1 litro de disolución de sosa cáustica es 13.

- Calcular los gramos de álcali utilizados en prepararla.
- ¿Qué volumen de agua hay que añadir a 1 litro de la disolución anterior para que su pH sea de 12?

**Solución:**

- Como el pH de la disolución es 13, el pOH será:

$$pOH = 14 - pH = 14 - 13 = 1$$

y la concentración de aniones  $OH^-$  en la disolución:

$$[OH^-] = 10^{-1} \text{ M}$$

La sosa cáustica (hidróxido de sodio) se encuentra en disolución totalmente disociada en sus iones. Su concentración, por tanto, ha de ser igual a la de los aniones  $OH^-$  producidos en su disociación:  $[NaOH] = 10^{-1}$  M.

Los gramos de NaOH necesarios para preparar 1 litro de esta disolución serán:

$$m = 1 \text{ l disolución} \cdot \frac{10^{-1} \text{ moles NaOH}}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} =$$

$$= \boxed{4 \text{ g de NaOH}}$$

- b) Cuando el pH sea igual a 12, la concentración de aniones  $\text{OH}^-$ , y, por consiguiente, la de NaOH, será  $10^{-2}$  M. Si designamos por V el volumen (en litros) de agua que es necesario añadir a 1 litro de la disolución anterior, tenemos:

$$M = \frac{1 \text{ l disolución} \cdot \frac{0,1 \text{ moles NaOH}}{1 \text{ disolución}}}{(1 + V) \text{ l disolución}} = 10^{-2} \frac{\text{moles NaOH}}{1 \text{ disolución}}$$

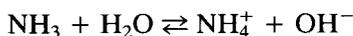
de donde:

$$\boxed{V = 9 \text{ litros de agua}}$$

12.30. *Calcular el pH de las siguientes disoluciones acuosas de amoníaco ( $K_{b(\text{NH}_3)} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ):*

- 1 M;
- 0,1M;
- 0,01 M;
- 3,4 gramos de  $\text{NH}_3$  en 750 ml de disolución;
- 44,8 litros de  $\text{NH}_3(\text{g})$  en c.n., en 1 litro de disolución.

**Solución:** El amoníaco, en disolución acuosa, se disocia de acuerdo con la ecuación:



siendo:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Si el grado de disociación es  $\alpha$ , en el momento de alcanzarse el equilibrio tendremos:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = c \cdot \alpha \quad ; \quad [\text{NH}_3] = c \cdot (1 - \alpha)$$

Por tanto:

$$K_b = \frac{c \cdot \alpha \cdot c \cdot \alpha}{c \cdot (1 - \alpha)} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

de donde:

$$\alpha = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4c \cdot K_b}}{2c}$$

y como  $K_b^2 \ll 4c \cdot K_b$ , resulta finalmente:

$$\alpha = \frac{-K_b + \sqrt{4c \cdot K_b}}{2c}$$

y la concentración de aniones  $\text{OH}^-$  será:

$$[\text{OH}^-] = c \cdot \alpha = \frac{-K_b + \sqrt{4c \cdot K_b}}{2}$$

a) Si  $c = 1 \text{ M}$ :

$$[\text{OH}^-] = \frac{-1,8 \cdot 10^{-5} + \sqrt{4 \cdot 1 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}}}{2} = 4,234 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (4,234 \cdot 10^{-3}) = 2,37$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,37 = \boxed{11,63}$$

b) Si  $c = 0,1 \text{ M}$ :

$$[\text{OH}^-] = \frac{-1,8 \cdot 10^{-5} + \sqrt{4 \cdot 0,1 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}}}{2} = 1,333 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (1,333 \cdot 10^{-3}) = 2,88$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,88 = \boxed{11,12}$$

c) Si  $c = 0,01 \text{ M}$ :

$$[\text{OH}^-] = \frac{-1,8 \cdot 10^{-5} + \sqrt{4 \cdot 0,01 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}}}{2} = 4,15 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (4,15 \cdot 10^{-4}) = 3,38$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,38 = \boxed{10,62}$$

d) Si  $c = \frac{3,4 \text{ g NH}_3}{750 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17 \text{ g NH}_3} \cdot \frac{1 \text{ 000 ml disolución}}{1 \text{ l disolución}} = \frac{8}{30} \text{ M}$ :

$$[\text{OH}^-] = \frac{-1,8 \cdot 10^{-5} + \sqrt{4 \cdot \frac{8}{30} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}}}{2} =$$

$$= 2,182 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (2,182 \cdot 10^{-3}) = 2,66$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,66 = \boxed{11,34}$$

$$e) \text{ Si } c = \frac{44,8 \text{ l NH}_3 \text{ (c.n.)}}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_3}{22,4 \text{ l NH}_3 \text{ (c.n.)}} = 2 \text{ M:}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{-1,8 \cdot 10^{-5} + \sqrt{4 \cdot 2 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}}}{2} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (6 \cdot 10^{-3}) = 2,22$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,22 = \boxed{11,78}$$

12.31. *Determinar el grado de disociación y el pH de las siguientes disoluciones, todas ellas de concentración 0,5 M:*

- a) *HCl;*
- b) *NaOH;*
- c) *Ca(OH)<sub>2</sub> (disociación total);*
- d) *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (constante de la segunda disociación:  $K_2 = 1,26 \cdot 10^{-2}$ );*
- e) *CH<sub>3</sub>-COOH ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ );*
- f) *HCN ( $K_a = 4,9 \cdot 10^{-10}$ );*
- g) *HNO<sub>2</sub> ( $K_a = 4,5 \cdot 10^{-4}$ );*
- h) *NH<sub>3</sub> ( $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ );*
- i) *HClO ( $K_a = 6,8 \cdot 10^{-8}$ ).*

**Solución:**

- a) El HCl es un ácido fuerte totalmente disociado en disolución acuosa, por lo que:  $\alpha = 1$ .

$$\text{Como } [\text{H}_3\text{O}^+] = c \cdot \alpha = 0,5 \text{ M} \cdot 1 = 0,5 \text{ M:}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,5 = \boxed{0,30}$$

- b) El NaOH es una base fuerte, que en disolución acuosa se encuentra disociada en su totalidad. Por lo tanto:  $\alpha = 1$ .

$$\text{Como } [\text{OH}^-] = c \cdot \alpha = 0,5 \text{ M} \cdot 1 = 0,5 \text{ M:}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,5 = 0,30$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 0,30 = \boxed{13,70}$$

- c) Ya que el Ca(OH)<sub>2</sub> experimenta disociación total,  $\alpha = 1$ .



$$[\text{OH}^-] = \frac{0,5 \text{ moles Ca(OH)}_2}{1 \text{ disolución}} \cdot \frac{2 \text{ moles OH}^-}{1 \text{ mol Ca(OH)}_2} = 1 \text{ mol/litro}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 1 = 0$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 0 = \boxed{14}$$

- d) La primera disociación del ácido sulfúrico produce una concentración de iones hidronio 0,5 M. Por ello,  $\alpha_1 = 1$ .

Consideremos, ahora, la segunda disociación:

$$\underbrace{\text{HSO}_4^-}_{0,5 \cdot (1 - \alpha_2)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \underbrace{\text{SO}_4^{2-}}_{0,5 \cdot \alpha_2} + \underbrace{\text{H}_3\text{O}^+}_{0,5 + 0,5 \cdot \alpha_2}$$

$$K_2 = \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{\alpha_2 \cdot (0,5 + 0,5 \cdot \alpha_2)}{1 - \alpha_2} = 1,26 \cdot 10^{-2}$$

Al resolver esta ecuación se obtiene:  $\alpha_2 = 0,024$ .

Por lo tanto:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,5 + 0,5 \cdot \alpha_2 = (0,5 + 0,5 \cdot 0,024) \text{ moles/l} = 0,512 \text{ moles/l}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,512 = \boxed{0,29}$$

- e) Para el ácido acético:

$$\alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4c \cdot K_a}}{2c} \approx \frac{-K_a + \sqrt{4c \cdot K_a}}{2c} =$$

$$= \frac{-1,8 \cdot 10^{-5} + \sqrt{4 \cdot 0,5 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}}}{2 \cdot 0,5} = \boxed{6 \cdot 10^{-3}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c \cdot \alpha = 0,5 \text{ M} \cdot 6 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (3 \cdot 10^{-3}) = \boxed{2,52}$$

- f) En el caso del ácido cianhídrico, como  $K_a < 10^{-6}$ :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{\frac{4,9 \cdot 10^{-10}}{0,5}} = \boxed{3,1 \cdot 10^{-5}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c \cdot \alpha = 0,5 \text{ M} \cdot 3,1 \cdot 10^{-5} = 1,56 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1,56 \cdot 10^{-5}) = \boxed{4,81}$$

- g) Para el ácido nítrico:

$$\alpha = \frac{-K_a + \sqrt{4c \cdot K_a}}{2c} = \frac{-4,5 \cdot 10^{-4} + \sqrt{4 \cdot 0,5 \cdot 4,5 \cdot 10^{-4}}}{2 \cdot 0,5} =$$

$$= \boxed{3 \cdot 10^{-2}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c \cdot \alpha = 0,5 \text{ M} \cdot 3 \cdot 10^{-2} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1,5 \cdot 10^{-2}) = \boxed{1,82}$$

h) En el caso del amoníaco:

$$\alpha = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4c \cdot K_b}}{2c} \approx \frac{-K_b + \sqrt{4c \cdot K_b}}{2c} =$$

$$= \frac{-1,8 \cdot 10^{-5} + \sqrt{4 \cdot 0,5 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}}}{2 \cdot 0,5} = \boxed{6 \cdot 10^{-3}}$$

$$[\text{OH}^-] = c \cdot \alpha = 0,5 \text{ M} \cdot 6 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (3 \cdot 10^{-3}) = 2,52$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,52 = \boxed{11,48}$$

i) Para el ácido hipocloroso, como  $K_a < 10^{-6}$ :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{\frac{6,8 \cdot 10^{-8}}{0,5}} = \boxed{3,7 \cdot 10^{-4}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c \cdot \alpha = 0,5 \text{ M} \cdot 3,7 \cdot 10^{-4} = 1,85 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1,85 \cdot 10^{-4}) = \boxed{3,73}$$

12.32. Indicar el carácter ácido, básico o neutro de las disoluciones acuosas de las siguientes sales: cianuro de sodio, cloruro de potasio, nitrito de sodio, nitrato de amonio, cloruro de cesio, sulfato de cinc, carbonato de sodio y acetato de amonio.

**Solución:**

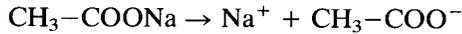
Sal	Ion que se hidroliza	Carácter de la disolución
Cianuro de sodio	Anión cianuro	Básico
Cloruro de potasio	Ninguno	Neutro
Nitrito de sodio	Anión nitrito	Básico
Nitrato de amonio	Catión amonio	Ácido
Cloruro de cesio	Ninguno	Neutro
Sulfato de cinc	Ninguno	Neutro
Carbonato de sodio	Anión carbonato	Básico
Acetato de amonio	Anión acetato y catión amonio	Neutro

12.33. Tenemos una disolución acuosa 0,2 M de acetato de sodio:

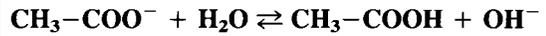
- Establecer la ecuación y la constante de hidrólisis.
- Calcular el grado de hidrólisis.
- Hallar el pH de la disolución.
- Determinar la concentración de una disolución de hidróxido de sodio que tuviese el mismo pH. (La constante de acidez del ácido acético es  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ).

**Solución:**

- a) En disolución acuosa, el acetato de sodio se encuentra prácticamente disociado por completo en sus iones:



hidrolizándose el anión acetato de acuerdo con la ecuación:



y siendo la constante de hidrólisis:

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{-COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{-COO}^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = \boxed{5,56 \cdot 10^{-10}}$$

- b) Sea x el grado de hidrólisis. Tenemos que:

$$[\text{CH}_3\text{-COOH}] \approx [\text{OH}^-] = c \cdot x \quad ; \quad [\text{CH}_3\text{-COO}^-] = c \cdot (1 - x)$$

Por tanto:

$$K_h = \frac{c \cdot x \cdot c \cdot x}{c \cdot (1 - x)} = \frac{c \cdot x^2}{1 - x}$$

Como en este caso la constante de hidrólisis tiene un valor muy pequeño ( $K_h < 10^{-6}$ ),  $1 - x \approx 1$ , y, en consecuencia:

$$x = \sqrt{\frac{K_h}{c}} = \sqrt{\frac{5,56 \cdot 10^{-10}}{0,2}} = \boxed{5,27 \cdot 10^{-5}}$$

- c) En primer lugar:

$$[\text{OH}^-] = c \cdot x = 0,2 \text{ M} \cdot 5,27 \cdot 10^{-5} = 1,054 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{Por tanto: } \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (1,054 \cdot 10^{-5}) = 4,98$$

$$\text{En consecuencia: } \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,98 = \boxed{9,02}$$

O también:

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \log K_a + \frac{1}{2} \log c =$$

$$= 7 - \frac{1}{2} \log (1,8 \cdot 10^{-5}) + \frac{1}{2} \log 0,2 = 7 + 2,37 - 0,35 = \boxed{9,02}$$

- d) Como el hidróxido de sodio es una base fuerte, se encuentra totalmente disociado. La concentración de su disolución será:

$$1,054 \cdot 10^{-5} \frac{\text{moles OH}^-}{\text{litro}} \cdot \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol OH}^-} \cdot \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ 000 mg NaOH}}{1 \text{ g NaOH}} = \boxed{0,422 \frac{\text{mg NaOH}}{\text{litro}}}$$

- 12.34. Calcular la constante de hidrólisis, el grado de hidrólisis y el pH de una disolución 0,1 M de cloruro de amonio. (La constante de basicidad del amoníaco es  $1,8 \cdot 10^{-5}$ ).

**Solución:** El valor de la constante de hidrólisis es:

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = \boxed{5,56 \cdot 10^{-10}}$$

Como  $K_h < 10^{-6}$ :

$$x = \sqrt{\frac{K_h}{c}} = \sqrt{\frac{5,56 \cdot 10^{-10}}{10^{-1}}} = \boxed{7,46 \cdot 10^{-5}}$$

Ya que:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = c \cdot x = 10^{-1} \text{ M} \cdot 7,46 \cdot 10^{-5} = 7,46 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ , resulta:

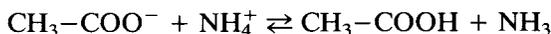
$$\text{pH} = -\log(7,46 \cdot 10^{-6}) = 6 - \log 7,46 = 6 - 0,87 = \boxed{5,13}$$

O también:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 7 + \frac{1}{2} \log K_b - \frac{1}{2} \log c = \\ &= 7 + \frac{1}{2} \log(1,8 \cdot 10^{-5}) - \frac{1}{2} \log 0,1 = 7 - 2,37 + 0,50 = \boxed{5,13} \end{aligned}$$

- 12.35. Hallar la constante de hidrólisis, el grado de hidrólisis y el pH de una disolución de acetato de amonio ( $K_{a(\text{CH}_3\text{-COOH})} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_{b(\text{NH}_3)} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ).

**Solución:** El acetato de amonio se hidroliza de acuerdo con la reacción:



La constante de hidrólisis valdrá:

$$\begin{aligned} K_h &= \frac{[\text{CH}_3\text{-COOH}] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{CH}_3\text{-COO}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]} = \frac{10^{-14}}{K_a \cdot K_b} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}} = \\ &= \boxed{3,1 \cdot 10^{-5}} \end{aligned}$$

Como  $K_a = K_b$ , los grados de hidrólisis,  $x$ , del anión y del catión son iguales. Tenemos, por lo tanto:

$$[\text{CH}_3\text{-COOH}] = [\text{NH}_3] = c \cdot x$$

$$[\text{CH}_3\text{-COO}^-] = [\text{NH}_4^+] = c \cdot (1 - x)$$

De aquí resulta:

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{-COOH}] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{CH}_3\text{-COO}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]} = \frac{c \cdot x \cdot c \cdot x}{c \cdot (1 - x) \cdot c \cdot (1 - x)} = \frac{x^2}{(1 - x)^2}$$

de donde:

$$x = \frac{\sqrt{K_h}}{1 + \sqrt{K_h}} \approx \sqrt{K_h} = \sqrt{3,1 \cdot 10^{-5}} = \boxed{5,5 \cdot 10^{-3}}$$

Ya que  $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]}$ , resulta:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_a \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{-COOH}]}{[\text{CH}_3\text{-COO}^-]} = K_a \cdot \frac{x}{1 - x} = K_a \cdot \sqrt{K_h} = \\ &= K_a \cdot \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}} = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{K_b}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}}{1,8 \cdot 10^{-5}}} = \\ &= \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ M} \end{aligned}$$

de donde:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-7} = \boxed{7,00}$$

O también:  $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \text{p}K_b = 7$  (ya que  $K_a = K_b$ ).

La disolución es neutra, pues, aunque ambos iones se hidrolizan, lo hacen en la misma extensión.

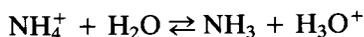
- 12.36. (\*) 50 ml de una disolución 0,20 M de ácido clorhídrico se mezclan con 50 ml de otra disolución 0,20 M de amoníaco. Suponiendo que los volúmenes sean aditivos, determinar el pH de la disolución resultante. Dato:  $K_b$  para el amoníaco =  $1,8 \cdot 10^{-5}$ .

**Solución:** El ácido clorhídrico neutraliza al amoníaco mol a mol, de acuerdo con la ecuación:



Dado que reaccionan 10 milimoles de ácido clorhídrico con 10 milimoles de amoníaco, se obtendrán 10 milimoles de cloruro de amonio disueltos en

(50 + 50) ml = 100 ml de disolución. La concentración de la disolución de cloruro de amonio será, por lo tanto, 0,1 M, y en ella estará el cloruro de amonio prácticamente y totalmente disociado en sus iones,  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{Cl}^-$ , hidrolizándose el catión amonio según:



$$\text{siendo: } K_h = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,56 \cdot 10^{-10}.$$

Dado que la constante de hidrólisis es muy pequeña, se puede considerar que en el equilibrio:

$$[\text{NH}_3] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] \quad ; \quad [\text{NH}_4^+] \approx 10^{-1} \text{ M}$$

En consecuencia:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_h \cdot [\text{NH}_4^+]} = \sqrt{5,56 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-1}} = 7,46 \cdot 10^{-6} \text{ moles/l}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (7,46 \cdot 10^{-6}) = \boxed{5,13}$$

12.37. *Una persona aquejada de gastritis prepara una disolución de 0,84 gramos de hidrogenocarbonato de sodio en 1 litro de agua. Teniendo en cuenta que la primera constante de acidez del ácido carbónico es  $4,3 \cdot 10^{-7}$ :*

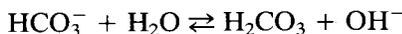
- Razonar si la disolución acuosa obtenida será ácida, básica o neutra.*
- Averiguar la concentración de iones hidrogenocarbonato presentes en la disolución y razonar sus efectos estomacales.*

**Solución:**

- El hidrogenocarbonato de sodio, en disolución acuosa, se disocia según:



hidrolizándose seguidamente el anión hidrogenocarbonato:



La existencia de aniones  $\text{OH}^-$  confiere a la disolución un carácter **básico**.

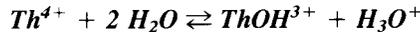
- Dado que el valor de  $K_h$  es muy pequeño, la hidrólisis del anión hidrogenocarbonato se verifica en muy pequeña extensión, por lo que la concentración de  $\text{HCO}_3^-$ , presente en la disolución, será prácticamente la misma que la de hidrogenocarbonato de sodio existente al comienzo:

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{0,84 \text{ g NaHCO}_3}{1 \text{ disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol NaHCO}_3}{84 \text{ g NaHCO}_3} = \boxed{10^{-2} \text{ M}}$$

Esta disolución de hidrogenocarbonato de sodio, como es básica, neutralizará la acidez estomacal, y aliviará, al menos en parte, las molestias de la gastritis.

12.38. (\*) El pH de una disolución 0,050 M de  $\text{Th}(\text{ClO}_4)_4$  es 2,80.

a) Determinar la constante de hidrólisis para la reacción:



b) ¿Cuál es la concentración de  $\text{ThOH}^{3+}$  en el equilibrio?

**Solución:**

b) El  $\text{Th}(\text{ClO}_4)_4$  en disolución acuosa se encuentra, como electrolito fuerte que es, totalmente disociado en sus iones:  $\text{Th}^{4+}$  y  $\text{ClO}_4^-$ , hidrolizándose el catión  $\text{Th}^{4+}$  de acuerdo con la ecuación que se menciona en el enunciado.

Ya que  $\text{pH} = 2,80$ :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{antilog}(-\text{pH}) = \text{antilog}(-2,80) = 1,585 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Por consiguiente:

$$\boxed{[\text{ThOH}^{3+}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,585 \cdot 10^{-3} \text{ M}}$$

a) La constante de hidrólisis es:

$$K_h = \frac{[\text{ThOH}^{3+}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Th}^{4+}]}$$

Como:  $[\text{ThOH}^{3+}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,585 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ :

$$[\text{Th}^{4+}] = 0,050 \text{ M} - 1,585 \cdot 10^{-3} \text{ M} = 4,842 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

sustituyendo resulta:

$$K_h = \frac{1,585 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot 1,585 \cdot 10^{-3} \text{ M}}{4,842 \cdot 10^{-2} \text{ M}} = \boxed{5,19 \cdot 10^{-5}}$$

12.39. Calcular la constante de hidrólisis, el grado de hidrólisis y el pH de las siguientes disoluciones, todas ellas de concentración 0,25 M:

a) acetato de sodio ( $K_{a(\text{CH}_3\text{-COOH})} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ );

b) cianuro de potasio ( $K_{a(\text{HCN})} = 4,9 \cdot 10^{-10}$ );

c) cloruro de amonio ( $K_{b(\text{NH}_3)} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ );

d) acetato de amonio.

**Solución:**

a)

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = \boxed{5,56 \cdot 10^{-10}} \quad (< 10^{-6})$$

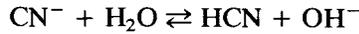
$$x = \sqrt{\frac{K_h}{c}} = \sqrt{\frac{5,56 \cdot 10^{-10}}{0,25}} = \boxed{4,7 \cdot 10^{-5}}$$

$$[\text{OH}^-] = c \cdot x = 0,25 \text{ M} \cdot 4,7 \cdot 10^{-5} = 1,18 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (1,18 \cdot 10^{-5}) = 4,93$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,93 = \boxed{9,07}$$

b) Se hidroliza el anión cianuro de acuerdo con la ecuación:



La constante de hidrólisis será:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{4,9 \cdot 10^{-10}} = \boxed{2,04 \cdot 10^{-5}} (> 10^{-6})$$

En este caso el grado de hidrólisis valdrá:

$$x = \frac{-K_h + \sqrt{4c \cdot K_h}}{2c} =$$

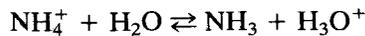
$$= \frac{-2,04 \cdot 10^{-5} + \sqrt{4 \cdot 0,25 \cdot 2,04 \cdot 10^{-5}}}{2 \cdot 0,25} = \boxed{9 \cdot 10^{-3}}$$

$$[\text{OH}^-] = c \cdot x = 0,25 \text{ M} \cdot 9 \cdot 10^{-3} = 2,25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (2,25 \cdot 10^{-3}) = 2,65$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,65 = \boxed{11,35}$$

c) Se hidroliza el catión amonio según la ecuación:



La constante de hidrólisis valdrá:

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = \boxed{5,56 \cdot 10^{-10}} (< 10^{-6})$$

y el grado de hidrólisis:

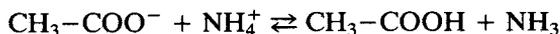
$$x = \sqrt{\frac{K_c}{c}} = \sqrt{\frac{5,56 \cdot 10^{-10}}{0,25}} = \boxed{4,7 \cdot 10^{-5}}$$

Por consiguiente:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c \cdot x = 0,25 \text{ M} \cdot 4,7 \cdot 10^{-5} = 1,18 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1,18 \cdot 10^{-5}) = \boxed{4,93}$$

- d) En el caso del acetato de amonio, se hidrolizan tanto el catión amonio como el anión acetato:



La constante de hidrólisis valdrá:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}} = \boxed{3,1 \cdot 10^{-5}}$$

y el grado de hidrólisis:

$$x = \sqrt{K_h} = \sqrt{3,1} \cdot 10^{-5} = \boxed{5,5 \cdot 10^{-3}}$$

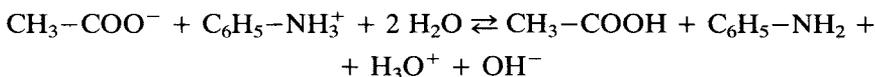
Por último, el pH será:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \text{p}K_b = \boxed{7,00}$$

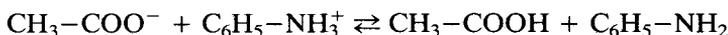
(ya que  $K_a = K_b$ ).

- 12.40. A la temperatura de 18 °C las constantes de disociación del ácido acético y de la anilina son, respectivamente:  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$  y  $K_b = 4,2 \cdot 10^{-10}$ . Calcular el grado de hidrólisis del acetato de anilinio en disolución acuosa y la concentración de ion oxonio en esta disolución.

**Solución:** La reacción de hidrólisis del acetato de anilinio puede representarse por:



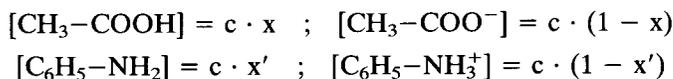
o bien:



siendo la constante de hidrólisis correspondiente:

$$\begin{aligned} K_h &= \frac{[\text{CH}_3\text{-COOH}] \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2]}{[\text{CH}_3\text{-COO}^-] \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+]} = \\ &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{\frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]} \cdot \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2]}} = \\ &= \frac{K_w}{K_a \cdot K_b} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 4,2 \cdot 10^{-10}} = 1,323 \end{aligned}$$

Los dos iones se hidrolizan en grado diferente, ya que son bastante distintos los valores de  $K_a$  y  $K_b$ . Por lo tanto, operando con rigor, habrán de considerarse dos grados de hidrólisis y tenemos así:



Por lo tanto:

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{-COOH}] \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2]}{[\text{CH}_3\text{-COO}^-] \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+]} = \frac{c \cdot x}{c \cdot (1 - x)} \cdot \frac{c \cdot x'}{c \cdot (1 - x')} =$$

$$= \frac{x \cdot x'}{(1 - x) \cdot (1 - x')}$$

( $x$  y  $x'$  son, respectivamente, los grados de hidrólisis de los iones acetato y anilinio).

Ya que la solución de la anterior ecuación es sumamente compleja, intentaremos simplificar el cálculo, introduciendo la aproximación  $x = x'$ , lo que equivale a considerar iguales ambos grados de hidrólisis. Procediendo así, resulta:

$$K_h = \frac{x^2}{(1 - x)^2} \quad ; \quad \frac{x}{1 - x} = \sqrt{K_h}$$

de donde:

$$x = \frac{\sqrt{K_h}}{1 + \sqrt{K_h}} = \frac{\sqrt{1,323}}{1 + \sqrt{1,323}} = \boxed{0,535}$$

Ya que:

$$K_{a(\text{CH}_3\text{-COOH})} = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]}$$

resulta:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a(\text{CH}_3\text{-COOH})} \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{-COOH}]}{[\text{CH}_3\text{-COO}^-]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,535}{0,465} =$$

$$= \boxed{2,1 \cdot 10^{-5} \text{ moles/l}}$$

**12.41.** Razonar si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones referentes a una disolución acuosa de ácido acético:

a) *Cuanto mayor sea la concentración inicial de ácido acético, mayor será la concentración de iones acetato en la disolución.*

- b) *El grado de disociación del ácido acético es independiente de la concentración inicial del ácido.*
- c) *Si se añade una pequeña cantidad de ácido a la disolución, el grado de disociación del ácido acético aumenta.*
- d) *Si se añade acetato de sodio a la disolución, su pH aumenta.*
- e) *El grado de disociación del ácido acético aumenta al disminuir la concentración inicial.*

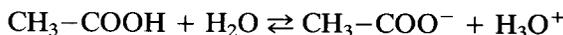
**Solución:**

- a) **Cierta.** La concentración de ion acetato en la disolución es:

$$[\text{CH}_3\text{-COO}^-] = c \cdot \alpha$$

siendo  $c$  la concentración inicial de ácido acético y  $\alpha$  el grado de disociación. Por tanto, la concentración de iones acetato aumenta al aumentar la concentración inicial de ácido acético. No obstante, hay que tener también en cuenta que el grado de disociación aumenta con la dilución.

- b) **Falsa**, ya que  $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$ .
- c) **Falsa.** La presencia de un ácido y el consiguiente aumento de la concentración de cationes oxonio en la disolución, desplaza el equilibrio de disociación del ácido acético:



hacia la izquierda. Por tanto, el grado de disociación del ácido acético disminuye.

- d) **Cierta.** Al añadir acetato de sodio a la disolución, aumenta la concentración de iones acetato, con lo que el equilibrio de disociación del ácido acético se desplaza hacia la izquierda, disminuyendo, por consiguiente, la concentración de cationes oxonio en la disolución. Por lo tanto, el pH aumenta.

- e) **Cierta**, ya que  $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$ .

12.42. *La tierra de cultivo se suele mantener a pH constante. Sin embargo, la función de nutrición de las plantas incrementa la acidez del suelo. ¿Qué debe hacerse para remediarlo?*

**Solución:** Se debe disminuir el pH mediante la adición de sustancias básicas, tales como óxido de calcio, hidróxido de calcio o carbonato de calcio. Esta operación recibe el nombre de *encalado*.

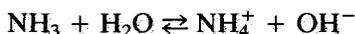
12.43. *¿Qué sucede si a una disolución acuosa de amoníaco se añade cloruro de amonio?*

- a) *El grado de disociación del amoníaco disminuye.*

- b) El grado de disociación del amoníaco permanece constante.
- c) El pH de la disolución aumenta.
- d) El pH apenas varía si a la disolución final se agrega una pequeña cantidad de ácido clorhídrico.
- e) El pH experimenta gran variación si a la disolución final se agrega una pequeña cantidad de hidróxido de sodio.

**Solución:**

- a) **Cierta.** La reacción de disociación del amoníaco en disolución acuosa es la siguiente:



Si a la anterior disolución se añade cloruro de amonio, al aumentar la concentración de cationes amonio en la disolución, el equilibrio de disociación del amoníaco se desplaza hacia la izquierda. Por lo tanto, el grado de disociación del amoníaco disminuye.

- b) **Falsa**, por las razones apuntadas en el apartado anterior.
- c) **Falsa.** Como el grado de disociación del amoníaco disminuye, la concentración de aniones  $\text{OH}^-$  provenientes de su disociación será menor, disminuyendo, en consecuencia, el pH.
- d) **Cierta.** La disolución de amoníaco y cloruro de amonio es una **disolución reguladora**. Por tanto, al agregar a la anterior disolución una pequeña cantidad de ácido clorhídrico, el pH apenas varía.
- e) **Falsa**, por la misma razón señalada en el apartado anterior.

12.44. (\*) El ácido acético es un ácido débil, cuya constante de disociación tiene de valor  $1,8 \cdot 10^{-5}$ . Calcular:

- a) el pH de una disolución de dicho ácido 0,5 M;
- b) el pH de una disolución amortiguadora 0,5 M de ácido acético y 0,5 M acetato de sodio;
- c) explicar el efecto que ha ejercido la sal sobre el valor del pH.

**Solución:**

- a) En disolución acuosa, el ácido acético se disocia de acuerdo con la ecuación:



Como:

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]} = \frac{x \cdot x}{0,5 - x} = \\ &= \frac{x^2}{0,5 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

resulta:

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,993 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Por lo tanto:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (2,993 \cdot 10^{-3}) = \boxed{2,52}$$

b) En el caso de la disolución reguladora:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]}$$

de donde se deduce:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]} = -\log (1,8 \cdot 10^{-5}) + \log \frac{0,5}{0,5} = \\ &= -\log (1,8 \cdot 10^{-5}) = \boxed{4,74} \end{aligned}$$

c) **La sal aumenta el valor del pH de 2,52 a 4,74, al desplazar el equilibrio de disociación del ácido hacia la izquierda, como consecuencia del ion común  $\text{CH}_3\text{-COO}^-$ .**

12.45. Se mezclan 45 ml de disolución de ácido acético 0,2 M con 45 ml de disolución de acetato de sodio 0,2 M.

- a) Calcular el pH de la disolución formada.  
b) Calcular la variación de pH que se produce al añadir a la anterior disolución 10 ml de disolución 0,1 M de hidróxido de sodio. Supóngase que los volúmenes son aditivos. ( $K_{a(\text{CH}_3\text{-COOH})} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ).

**Solución:**

a) Como:

$$[\text{CH}_3\text{-COOH}] = \frac{45 \text{ ml} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} \cdot \frac{0,2 \text{ moles}}{1 \text{ l}}}{(45 + 45) \text{ ml} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}}} = 0,1 \text{ moles/l}$$

y

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{-COO}^-] &= [\text{CH}_3\text{-COONa}] = \\ &= \frac{45 \text{ ml} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} \cdot \frac{0,2 \text{ moles}}{1 \text{ l}}}{(45 + 45) \text{ ml} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}}} = 0,1 \text{ moles/l} \end{aligned}$$

resulta:

$$\text{pH}_1 = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]} = \text{pK}_a = -\log (1,8 \cdot 10^{-5}) = \boxed{4,745}$$

b) Inicialmente tenemos:

$$45 \text{ ml} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1\,000 \text{ ml}} \cdot \frac{0,2 \text{ moles CH}_3\text{-COOH}}{\text{litro}} = \\ = 9 \cdot 10^{-3} \text{ moles CH}_3\text{-COOH}$$

$$45 \text{ ml} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1\,000 \text{ ml}} \cdot \frac{0,2 \text{ moles CH}_3\text{-COONa}}{\text{litro}} = \\ = 9 \cdot 10^{-3} \text{ moles CH}_3\text{-COONa}$$

Al agregar 10 ml de disolución 0,1 M de NaOH, hemos añadido:

$$10 \text{ ml} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1\,000 \text{ ml}} \cdot \frac{0,1 \text{ moles NaOH}}{\text{litro}} = \\ = 10^{-3} \text{ moles de NaOH}$$

que reaccionan con  $10^{-3}$  moles de  $\text{CH}_3\text{-COOH}$ , para formar  $10^{-3}$  moles de  $\text{CH}_3\text{-COONa}$ . Tendremos, por consiguiente, al final, una vez terminada la neutralización:

$$[\text{CH}_3\text{-COOH}] = \frac{(9 \cdot 10^{-3} - 10^{-3}) \text{ moles de CH}_3\text{-COOH}}{(45 + 45 + 10 \text{ ml}) \cdot \frac{1 \text{ l}}{1\,000 \text{ ml}}} = \\ = 8 \cdot 10^{-2} \text{ moles/l}$$

$$[\text{CH}_3\text{-COO}^-] = [\text{CH}_3\text{-COONa}] = \\ = \frac{(9 \cdot 10^{-3} + 10^{-3}) \text{ moles CH}_3\text{-COONa}}{(45 + 45 + 10 \text{ ml}) \cdot \frac{1 \text{ l}}{1\,000 \text{ ml}}} = 10 \cdot 10^{-2} \text{ moles/l}$$

Por tanto:

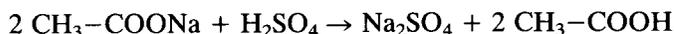
$$\text{pH}_2 = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]} = -\log (1,8 \cdot 10^{-5}) + \\ + \log \frac{10}{8} = 4,842$$

Se deduce, en consecuencia, que:

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_2 - \text{pH}_1 = 4,842 - 4,745 = \boxed{0,097}$$

- 12.46. (\*) A una disolución acuosa que contiene 6 moles de acetato de sodio se le añade 1 mol de ácido sulfúrico. Determinar el pH final.  
( $K_a(\text{CH}_3\text{-COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ).

**Solución:** El ácido sulfúrico añadido reacciona con el acetato de sodio, de acuerdo con la ecuación:



Como 1 mol de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  reacciona con 2 moles de  $\text{CH}_3\text{-COONa}$ , tras la neutralización tendremos presentes en la disolución 4 moles de acetato de sodio y 2 moles de ácido acético. Por tanto:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]} = -\log(1,8 \cdot 10^{-5}) + \log \frac{4}{2} = \\ &= 4,75 + 0,30 = \boxed{5,05} \end{aligned}$$

- 12.47. Hallar el pH de la disolución preparada mezclando 50 ml de disolución 0,2 M de ácido acético con 50 ml de disolución 0,1 M de hidróxido de potasio.

**Solución:** Mezclamos:

$$\begin{aligned} 50 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{0,2 \text{ moles CH}_3\text{-COOH}}{1 \text{ l disolución}} &= \\ = 10^{-2} \text{ moles de CH}_3\text{-COOH} \end{aligned}$$

con:

$$\begin{aligned} 50 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{0,1 \text{ moles KOH}}{1 \text{ l disolución}} &= \\ = 5 \cdot 10^{-3} \text{ moles de KOH} \end{aligned}$$

Tras la neutralización, tenemos  $5 \cdot 10^{-3}$  moles de ácido acético y otros  $5 \cdot 10^{-3}$  moles de acetato de potasio contenidos en 100 ml de disolución (disolución reguladora).

El ácido acético se ioniza de acuerdo con la ecuación:



siendo:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]}$$

El anión acetato proviene prácticamente del acetato de potasio formado, pues el ácido está muy poco disociado. Por tanto:

$$[\text{CH}_3\text{-COO}^-] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ moles/l}$$

Por otra parte:

$$[\text{CH}_3\text{-COOH}] \approx 5 \cdot 10^{-2} \text{ moles/l}$$

Por consiguiente:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_a \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{-COOH}]}{[\text{CH}_3\text{-COO}^-]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{5 \cdot 10^{-2} \text{ moles/l}}{5 \cdot 10^{-2} \text{ moles/l}} = \\ &= 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ moles/l} \end{aligned}$$

resultando que:

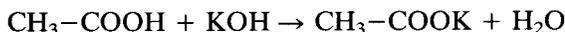
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1,8 \cdot 10^{-5}) = \boxed{4,745}$$

12.48. Queremos obtener una disolución reguladora de  $\text{pH} = 4,569$ . Calcular el volumen de disolución  $0,1 \text{ M}$  de  $\text{KOH}$  que, con objeto de conseguirlo, habrá que añadir a  $500 \text{ ml}$  de disolución de ácido acético  $0,1 \text{ M}$ . (Para el ácido acético,  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ).

**Solución:** Al ir neutralizando el ácido acético con el hidróxido de potasio, se forma una disolución reguladora de ácido acético-acetato de potasio, en la que se cumple que:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]}$$

Por otra parte, sea  $V$  el volumen (en litros) de disolución de  $\text{KOH}$  que añadimos. Tras su neutralización con el ácido acético de acuerdo con la ecuación:



tendremos  $(0,5 + V)$  litros de una disolución de:

$$\begin{aligned} V \text{ l} \cdot \frac{0,1 \text{ moles KOH}}{1 \text{ l}} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{-COOH}}{1 \text{ mol KOH}} &= \\ &= 0,1 \cdot V \text{ moles de CH}_3\text{-COOK} \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned} 0,5 \text{ l} \cdot \frac{0,1 \text{ moles CH}_3\text{-COOH}}{1 \text{ l}} - V \text{ l} \cdot \frac{0,1 \text{ moles KOH}}{1 \text{ l}} \cdot \\ \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{-COOH}}{1 \text{ mol KOH}} &= (0,05 - 0,1 \cdot V) \text{ moles CH}_3\text{-COOH} \end{aligned}$$

Por tanto:

$$[\text{CH}_3\text{-COOH}] = [\text{ácido}] = \frac{0,05 - 0,1 \cdot V}{0,5 + V} \text{ moles/l}$$

$$[\text{CH}_3\text{-COO}^-] = [\text{sal}] = \frac{0,1 \cdot V}{0,5 + V} \text{ moles/l}$$

Sustituyendo estos valores en la expresión del pH, tenemos:

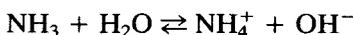
$$4,569 = -\log(1,8 \cdot 10^{-5}) + \log \frac{\frac{0,1 \cdot V}{0,5 + V}}{\frac{0,05 - 0,1 \cdot V}{0,5 + V}}$$

ecuación que, resuelta, nos da:

$$\boxed{V = 0,2 \text{ l} = 200 \text{ ml disolución KOH } 0,1 \text{ M}}$$

- 12.49. Calcular la variación de pH que se producirá en 90 ml de una disolución amortiguadora 0,17 M en  $\text{NH}_3$  y 0,18 M en  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , al añadirle 10 ml de disolución 0,10 M de HCl, suponiendo que los volúmenes son aditivos. ( $K_{b(\text{NH}_3)} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ).

**Solución:** Calculemos, en primer lugar, el pH de la disolución amortiguadora, antes de la adición de HCl. El cloruro de amonio se encuentra prácticamente disociado por completo en sus iones, y el amoníaco se ioniza según la reacción:



siendo:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Como el amoníaco se disocia muy poco,  $[\text{NH}_3] = [\text{base}] = 0,17 \text{ moles/l}$  y  $[\text{NH}_4^+] = [\text{sal}] = 0,18 \text{ moles/l}$ , cumpliéndose que:

$$[\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,17 \text{ moles/l}}{0,18 \text{ moles/l}} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ moles/l}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log(1,7 \cdot 10^{-5}) = 4,770$$

$$\text{pH}_1 = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,770 = 9,230$$

Inicialmente tenemos:

$$90 \text{ ml} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} \cdot \frac{0,17 \text{ moles NH}_3}{\text{litro}} = 15,3 \cdot 10^{-3} \text{ moles de NH}_3$$

$$90 \text{ ml} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} \cdot \frac{0,18 \text{ moles NH}_4\text{Cl}}{\text{litro}} = 16,2 \cdot 10^{-3} \text{ moles de NH}_4\text{Cl}$$

$$\text{Añadimos: } 10 \text{ ml} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1\,000 \text{ ml}} \cdot \frac{0,1 \text{ moles HCl}}{\text{litro}} = 10^{-3} \text{ moles de HCl,}$$

que reaccionan con  $10^{-3}$  moles de  $\text{NH}_3$ , originando  $10^{-3}$  moles de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Por tanto, una vez terminada la neutralización, tendremos:

$$[\text{NH}_3] = \frac{(15,3 \cdot 10^{-3} - 10^{-3}) \text{ moles NH}_3}{(90 + 10) \text{ ml} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1\,000 \text{ ml}}} = \frac{14,3}{100} \text{ moles/l} =$$

$$= 0,143 \text{ moles/l}$$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = [\text{NH}_4^+] = \frac{(16,2 \cdot 10^{-3} + 10^{-3}) \text{ moles NH}_4\text{Cl}}{(90 + 10) \text{ ml} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1\,000 \text{ ml}}} =$$

$$= \frac{17,2}{100} \text{ moles/l} = 0,172 \text{ moles/l}$$

Por consiguiente:

$$[\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,143 \text{ moles/l}}{0,172 \text{ moles/l}} =$$

$$= 1,4965 \cdot 10^{-5} \text{ moles/l}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (1,4965 \cdot 10^{-5}) = 4,825$$

$$\text{pH}_2 = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,825 = 9,175$$

Se deduce, por tanto, que:

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_2 - \text{pH}_1 = 9,175 - 9,230 = \boxed{-0,055}$$

**12.50.** *Determinar el pH de las siguientes disoluciones amortiguadoras:*

- 0,5 M en ácido acético y 0,5 M en acetato de potasio;*
- 0,5 M en ácido acético y 0,25 M en acetato de potasio;*
- 0,25 M en ácido acético y 0,5 M en acetato de potasio;*
- 0,5 M en amoníaco y 0,5 M en cloruro de amonio;*
- 0,5 M en amoníaco y 0,25 M en cloruro de amonio;*
- 0,25 M en amoníaco y 0,5 M en cloruro de amonio.*

$$(K_{a(\text{CH}_3\text{-COOH})} = 1,8 \cdot 10^{-5}; K_{b(\text{NH}_3)} = 1,8 \cdot 10^{-5}).$$

**Solución:** Para una disolución reguladora formada por un ácido débil y una de sus sales muy disociada [casos a), b) y c)], se cumple que:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]}$$

$$\text{a) } \text{pH} = -\log(1,8 \cdot 10^{-5}) + \log \frac{0,5}{0,5} = \boxed{4,745}$$

$$\text{b) } \text{pH} = -\log(1,8 \cdot 10^{-5}) + \log \frac{0,25}{0,5} = \boxed{4,444}$$

$$\text{c) } \text{pH} = -\log(1,8 \cdot 10^{-5}) + \log \frac{0,5}{0,25} = \boxed{5,046}$$

En cambio, para las disoluciones reguladoras formadas por una base débil y una de sus sales muy disociada [casos d), e) y f)]:

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_b + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{sal}]}$$

$$\text{d) } \text{pH} = 14 - \log(1,8 \cdot 10^{-5}) + \log \frac{0,5}{0,5} = \boxed{9,255}$$

$$\text{e) } \text{pH} = 14 - \log(1,8 \cdot 10^{-5}) + \log \frac{0,5}{0,25} = \boxed{9,556}$$

$$\text{f) } \text{pH} = 14 - \log(1,8 \cdot 10^{-5}) + \log \frac{0,25}{0,5} = \boxed{8,954}$$

**12.51.** *Calcular la concentración de iones oxonio en la disolución formada al disolver 1,36 gramos de acetato de sodio cristalizado ( $\text{CH}_3\text{-COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ) en 25 ml de  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  0,10 N, completando con agua hasta 100 ml. (Para el ácido acético,  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .)*

**Solución:** Inicialmente tenemos:

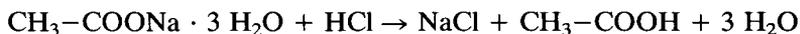
$$\begin{aligned} 1,36 \text{ g } \text{CH}_3\text{-COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O} &\cdot \frac{1 \text{ mol } \text{CH}_3\text{-COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}}{136 \text{ g } \text{CH}_3\text{-COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}} = \\ &= 10^{-2} \text{ moles de } \text{CH}_3\text{-COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O} = \\ &= 10 \text{ milimoles de } \text{CH}_3\text{-COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned} 25 \text{ ml } \text{HCl}_{(\text{aq})} &\cdot \frac{1 \text{ l } \text{HCl}_{(\text{aq})}}{1 \text{ 000 ml } \text{HCl}_{(\text{aq})}} \cdot \frac{0,10 \text{ eq-g HCl}}{1 \text{ l } \text{HCl}_{(\text{aq})}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ eq-g HCl}} = \\ &= 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ moles de HCl} = 2,5 \text{ milimoles de HCl} \end{aligned}$$

en 100 ml de disolución.

El ácido clorhídrico reacciona, mol a mol, con el acetato de sodio cristalizado:



y al final tendremos una disolución reguladora formada por 2,5 milimoles de  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  y 7,5 milimoles de acetato de sodio, cumpliéndose que:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{-COOH}]}{[\text{CH}_3\text{-COO}^-]}$$

Como  $[\text{CH}_3\text{-COOH}] = 2,5 \cdot 10^{-2}$  moles/l,  $[\text{CH}_3\text{-COO}^-] = 7,5 \cdot 10^{-2}$  moles/l y  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ , si sustituimos en la expresión anterior, resulta:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{2,5 \cdot 10^{-2} \text{ moles/l}}{7,5 \cdot 10^{-2} \text{ moles/l}} = \boxed{6 \cdot 10^{-6} \text{ moles/l}}$$

- 12.52. Queremos obtener una disolución reguladora de  $\text{pH} = 8,95$ . Calcular para ello, en qué proporción se han de mezclar dos disoluciones de igual concentración molar, una de cloruro de amonio y otra de amoníaco. ( $K_{b(\text{NH}_3)} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ).

**Solución:** El pOH de la disolución reguladora será:

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 8,95 = 5,05$$

y su concentración en aniones  $\text{OH}^-$ :

$$[\text{OH}^-] = \text{antilog}(-\text{pOH}) = \text{antilog}(-5,05) = 8,91 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Como en las disoluciones reguladoras de amoníaco y cloruro de amonio se cumple que:

$$[\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

resulta:

$$\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{OH}^-]}{K_b} = \frac{8,91 \cdot 10^{-6}}{1,8 \cdot 10^{-5}} \approx \frac{1}{2}$$

de donde se deduce que:  $[\text{NH}_4^+] = 2 \cdot [\text{NH}_3]$   $\rightarrow$   $\frac{1 \text{ mol}}{2} = 0,5 \text{ moles}$   $\frac{2 \text{ moles}}{2} = 1 \text{ mol}$

Como las disoluciones de cloruro de amonio y amoníaco tienen la misma concentración molar, la proporción en que hemos de mezclarlas ha de ser de **doble volumen de la primera que de la segunda.**

- 12.53. Se prepara una disolución reguladora, añadiendo 1 mol de cloruro de amonio a 1 litro de disolución 1 M de amoníaco.

- ¿Cuál es el pH de la disolución?
- ¿Cuál es el pH cuando a la disolución anterior se agregan 0,2 moles de HCl?
- ¿Cuál es el pH cuando se agregan, en vez de HCl, 0,2 moles de NaOH? ( $K_{b(\text{NH}_3)} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ).

**Solución:**

a) Inicialmente:

$$[\text{base}] = [\text{NH}_3] = 1 \text{ M} \quad ; \quad [\text{sal}] = [\text{NH}_4\text{Cl}] = 1 \text{ M}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14 - \text{pK}_b + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{sal}]} = 14 - \log (1,8 \cdot 10^{-5}) + \\ &+ \log \frac{1}{1} = \boxed{9,26} \end{aligned}$$

b) Los 0,2 moles de HCl que agregamos reaccionan con 0,2 moles de NH<sub>3</sub> formando 0,2 moles de NH<sub>4</sub>Cl. Por tanto, las concentraciones finales serán:

$$[\text{base}] = [\text{NH}_3] = 0,8 \text{ M} \quad ; \quad [\text{sal}] = [\text{NH}_4\text{Cl}] = 1,2 \text{ M}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14 - \text{pK}_b + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{sal}]} = 14 - \log (1,8 \cdot 10^{-5}) + \\ &+ \log \frac{0,8}{1,2} = \boxed{9,08} \end{aligned}$$

c) En este caso, los 0,2 moles de NaOH reaccionan con 0,2 moles de NH<sub>4</sub>Cl, dando origen a 0,2 moles de NH<sub>3</sub>. Por tanto:

$$[\text{base}] = [\text{NH}_3] = 1,2 \text{ M} \quad ; \quad [\text{sal}] = [\text{NH}_4\text{Cl}] = 0,8 \text{ M}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14 - \text{pK}_b + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{sal}]} = 14 - \log (1,8 \cdot 10^{-5}) + \\ &+ \log \frac{1,2}{0,8} = \boxed{9,43} \end{aligned}$$

12.54. Tenemos 0,2 litros de una disolución amortiguadora 0,1 M en NaHSO<sub>4</sub> y 0,1 M en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

- Calcular su pH.
- Calcular la variación de pH que se producirá al añadir a la anterior disolución 10 ml de HCl 0,05 M.
- Ídem, en el caso de añadir, en vez de HCl, 10 ml de NaOH 0,05 M. La segunda constante de disociación del ácido sulfúrico correspondiente al proceso:  $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$  vale  $1,26 \cdot 10^{-2}$ .

**Solución:**a) Tanto el NaHSO<sub>4</sub> como el Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> son electrolitos fuertes, que se disocian prácticamente en su totalidad. Por tanto, inicialmente:

$$[\text{HSO}_4^-] = 0,1 \text{ M} \quad ; \quad [\text{SO}_4^{2-}] = 0,1 \text{ M}$$

Ahora bien, el ion  $\text{HSO}_4^-$  se disocia, y si designamos por  $x$  la concentración molar de dicho ion que se disocia, en el momento de alcanzarse el equilibrio tendremos:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x \quad ; \quad [\text{SO}_4^{2-}] = 0,1 + x \quad ; \quad [\text{HSO}_4^-] = 0,1 - x$$

Como  $K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$ , sustituyendo las anteriores concentra-

ciones de equilibrio, resulta:

$$K = 1,26 \cdot 10^{-2} = \frac{x \cdot (0,1 + x)}{0,1 - x}$$

de donde:

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,025 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

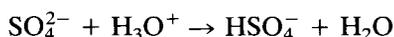
Por lo tanto:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1,025 \cdot 10^{-2}) = \boxed{1,989}$$

- b) Si ahora añadimos 10 ml de HCl 0,05 M, como se trata de un ácido fuerte, al disociarse proporciona:

$$10 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{0,05 \text{ moles HCl}}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_3\text{O}^+}{1 \text{ mol HCl}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ moles de H}_3\text{O}^+$$

que reaccionan con aniones sulfato originando hidrogenosulfato:



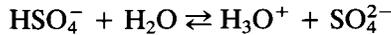
Suponiendo que la anterior reacción se verifica por completo, desaparecerán  $5 \cdot 10^{-4}$  moles de anión sulfato y se formarán  $5 \cdot 10^{-4}$  moles más de  $\text{HSO}_4^-$ .

Antes de la adición de HCl teníamos  $0,21 \cdot \frac{0,1 \text{ moles}}{1 \text{ l}} = 2 \cdot 10^{-2}$  moles de  $\text{HSO}_4^- = 2 \cdot 10^{-2}$  moles de  $\text{SO}_4^{2-}$ , y tras la reacción con el HCl añadido habrá:  $2 \cdot 10^{-2} + 5 \cdot 10^{-4} = 2,05 \cdot 10^{-2}$  moles de  $\text{HSO}_4^-$  y  $2 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-4} = 1,95 \cdot 10^{-2}$  moles de  $\text{SO}_4^{2-}$ , contenidos en 0,21 litros de disolución. En consecuencia, las concentraciones molares de ambos iones serán:

$$[\text{HSO}_4^-] = \frac{2,05 \cdot 10^{-2} \text{ moles}}{0,21 \text{ l}} = 0,09762 \text{ M}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{1,95 \cdot 10^{-2} \text{ moles}}{0,21 \text{ l}} = 0,09286 \text{ M}$$

Consideremos el equilibrio:



para el cual:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

Cuando se alcanza el equilibrio:

$$\begin{aligned}[\text{H}_3\text{O}^+] &= y \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= 0,09286 + y \\ [\text{HSO}_4^-] &= 0,09762 - y\end{aligned}$$

siendo  $y$  la concentración molar de anión hidrogenosulfato que se disocia. Sustituyendo en la expresión de la constante  $K$ , tenemos:

$$1,26 \cdot 10^{-2} = \frac{y \cdot (0,09286 + y)}{0,09762 - y}$$

de donde:

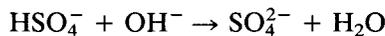
$$y = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,057 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

y, por lo tanto:  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1,057 \cdot 10^{-2}) = 1,976$ .

El pH varía de 1,989 a 1,976, por lo que:

$$\Delta\text{pH} = 1,976 - 1,989 = \boxed{-0,013}$$

- c) El razonamiento teórico es análogo al del apartado anterior. La adición a la disolución reguladora de 10 ml de NaOH 0,05 M produce  $5 \cdot 10^{-4}$  moles de  $\text{OH}^-$ , que, de acuerdo con la reacción:



originan  $5 \cdot 10^{-4}$  moles más de ion  $\text{SO}_4^{2-}$ , a la vez que desaparecen  $5 \cdot 10^{-4}$  moles de  $\text{HSO}_4^-$ . Tendremos por tanto  $2 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-4} = 1,95 \cdot 10^{-2}$  moles de  $\text{HSO}_4^-$  y  $2 \cdot 10^{-2} + 5 \cdot 10^{-4} = 2,05 \cdot 10^{-2}$  moles de  $\text{SO}_4^{2-}$ , contenidos en 0,21 litros de disolución; siendo sus concentraciones molares respectivas:

$$[\text{HSO}_4^-] = \frac{1,95 \cdot 10^{-2} \text{ moles}}{0,21 \text{ l}} = 0,09286 \text{ M}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{2,05 \cdot 10^{-2} \text{ moles}}{0,21 \text{ l}} = 0,09762 \text{ M}$$

Si se disocian  $z$  moles/litro de  $\text{HSO}_4^-$ , al alcanzarse el equilibrio:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = z \quad ; \quad [\text{SO}_4^{2-}] = 0,09762 + z \quad ; \quad [\text{HSO}_4^-] = 0,09286 - z$$

Por lo tanto:

$$1,26 \cdot 10^{-2} = \frac{z \cdot (0,09762 + z)}{0,09286 - z}$$

La resolución de esta ecuación de segundo grado conduce a:

$$z = [\text{H}_3\text{O}^+] = 9,75 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{De aquí se deduce: } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (9,75 \cdot 10^{-3}) = 2,011.$$

El pH varía de 1,989 a 2,011. Por consiguiente:

$$\Delta\text{pH} = 2,011 - 1,989 = \boxed{0,022}$$

- 12.55. *El amoníaco colorea de rosa la fenolftaleína, pero añadiendo unas gotas de cloruro de amonio en disolución saturada, el color palidece ostensiblemente. ¿A qué es debido esto?*

**Solución:** La presencia en la disolución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  muy disociado en sus iones ( $\text{NH}_4^+$  y  $\text{Cl}^-$ ) retrograda la disociación del hidróxido de amonio, poniéndose en libertad menos iones  $\text{OH}^-$ , y haciéndose, en consecuencia, menos alcalina la disolución.

- 12.56. *¿Qué significado tiene el hecho de que el hidrogenocarbonato de sodio se pone de color rojo con la disolución alcohólica de fenolftaleína?*

**Solución:** El anión hidrogenocarbonato, al hidrolizarse, deja en libertad iones  $\text{OH}^-$  que comunican carácter básico a la disolución (véase 12.37), lo que se pone de manifiesto por el color rojo que confiere a la disolución alcohólica de fenolftaleína.

- 12.57. *¿Puede servir como indicador el zumo de remolacha? ¿Cómo podría comprobarse su utilización?*

**Solución:** El zumo de remolacha puede emplearse como indicador, comprobándose su utilización al apreciarse distintas tonalidades de color en medio ácido y en medio básico.

- 12.58. *En la valoración de un ácido por una base, ¿influye su carácter fuerte o débil?*

**Solución:** El carácter fuerte o débil de un ácido o de una base influye en el punto de equivalencia, ya que si el ácido, la base, o ambos, son débiles, se producen los procesos de hidrólisis correspondientes.

Ácido	Base	Punto de equivalencia
fuerte	fuerte	pH = 7
fuerte	débil	pH < 7
débil	fuerte	pH > 7
débil	débil	$\left\{ \begin{array}{l} \text{pH} < 7 \text{ , si } K_a > K_b \\ \text{pH} = 7 \text{ , si } K_a = K_b \\ \text{pH} > 7 \text{ , si } K_a < K_b \end{array} \right.$

12.59. (\*) *Las volumetrías ácido-base pueden ser realizadas gracias a:*

- 1) *la existencia de sustancias indicadoras que alteran su estructura y su coloración con una ligera variación del pH (variación de 1-2 unidades, por término medio);*
- 2) *la gran variación de pH que una sola gota de exceso de ácido o de base provoca en las proximidades del punto de equivalencia.*

*En relación con este tema se desea saber:*

- a) *¿Qué variación de pH se produce al añadir una gota (0,05 ml) de HCl 1 N a 50 ml de agua pura?*
- b) *Sin hacer cálculos, y basándose en la respuesta de a), razonar cuál será la variación de pOH al añadir una gota de NaOH 1 N a 50 ml de agua pura.*
- c) *Suponiendo que en cada caso el agua contuviese dos gotas de fenolftaleína alcohólica, ¿qué variaciones se observarían en a) y en b)?*

*Datos: Intervalo de viraje de la fenolftaleína: pH 8 a 9,5, de incolora a rosa. Suponer que dos gotas de indicador no alteran el pH del agua pura.*

**Solución:**

- a) El pH del agua pura es 7. Si al agua pura añadimos una gota (0,05 ml) de HCl 1 N, ello quiere decir que adicionamos:

$$0,05 \text{ ml} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ l}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ moles de HCl}$$

originándose una disolución clorhídrica de concentración:

$$\frac{5 \cdot 10^{-5} \text{ moles HCl}}{50 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{10^3 \text{ ml disolución}}{1 \text{ l disolución}} = 10^{-3} \text{ M}$$

Dado que el ácido clorhídrico es un ácido fuerte, totalmente disociado en disolución, la concentración de catión oxonio en dicha disolución acuosa será:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ M}$ , y, en consecuencia:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (10^{-3}) = 3$$

Por tanto, la variación de pH que se produce es:

$$\Delta\text{pH} = -4$$

- b) La adición de una gota de NaOH, de la misma concentración que el HCl del apartado anterior, a la misma cantidad de agua, producirá la misma variación de pH que antes, pero en sentido contrario, es decir, el pH pasa de 7 a 11, o, lo que es lo mismo, el pOH varía de 7 a 3, con lo que:

$$\Delta\text{pOH} = -4$$

- c) Ya que la fenolftaleína a pH inferior a 8 es incolora, la adición de una gota de HCl al agua con fenolftaleína no se traducirá en ninguna modificación de color (la disolución permanecerá incolora). Por el contrario, a

pH 11 el color de la fenolftaleína es rosa; por lo tanto, la adición de una gota de NaOH al agua con fenolftaleína hará que pase de incolora a rosa.

**Adición de HCl: no se observa variación alguna de color.**  
**Adición de NaOH: se observa el paso de incolora a rosa.**

- 12.60.  $20 \text{ cm}^3$  de una disolución de hidróxido de sodio necesitan  $40 \text{ cm}^3$  de disolución de ácido clorhídrico  $0,1 \text{ N}$  para conseguir una neutralización completa. ¿Cuál es la normalidad de la disolución de hidróxido de sodio?

**Solución:** Como  $V_a \cdot N_a = V_b \cdot N_b$ , resulta:

$$N_b = \frac{V_a \cdot N_a}{V_b} = \frac{40 \text{ cm}^3 \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ cm}^3} \cdot 0,1 \text{ eq-g/l}}{20 \text{ cm}^3 \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ cm}^3}} = 0,2 \text{ eq-g/l} = \boxed{0,2 \text{ N}}$$

- 12.61. (\*) Calcular cuántos ml de una disolución  $1 \text{ N}$  de hidróxido de sodio serían necesarios para neutralizar  $50 \text{ ml}$  de una disolución  $2 \text{ N}$  de ácido tartárico y cuántos gramos de hidróxido de sodio existen en ese volumen de disolución.

**Solución:** Aplicando la conocida fórmula de la neutralización:

$$V_a \cdot N_a = V_b \cdot N_b$$

resulta:

$$V_b = \frac{V_a \cdot N_a}{N_b} = \frac{50 \text{ ml} \cdot 2 \text{ N}}{1 \text{ N}} = \boxed{100 \text{ ml}}$$

La cantidad de hidróxido de sodio que existe en esos  $100 \text{ ml}$  de disolución es:

$$100 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g NaOH}}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ eq-g NaOH}} \cdot \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} = \boxed{4 \text{ g de NaOH}}$$

- 12.62. (\*) Se tiene un ácido sulfúrico diluido al  $49 \%$  ( $49 \text{ gramos de ácido puro por } 100 \text{ gramos de disolución}$ ), de densidad  $1,1 \text{ g/cm}^3$ . Calcular:

- su molaridad;
- su normalidad;
- el volumen que sería necesario para neutralizar  $1 \text{ mol}$  de NaOH.

**Solución:**

a)

$$M = \frac{49 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1,1 \text{ g disolución}}{1 \text{ cm}^3 \text{ disolución}}$$

$$\begin{aligned} & \cdot \frac{1\,000\text{ cm}^3\text{ disolución}}{1\text{ l disolución}} \cdot \frac{1\text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98\text{ g H}_2\text{SO}_4} = \\ & = 5,5 \frac{\text{moles H}_2\text{SO}_4}{1\text{ disolución}} = \boxed{5,5\text{ M}} \end{aligned}$$

b)

$$N = \frac{5,5\text{ moles H}_2\text{SO}_4}{1\text{ disolución}} \cdot \frac{2\text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{1\text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 11 \frac{\text{eq-g H}_2\text{SO}_4}{1\text{ disolución}} = \boxed{11\text{ N}}$$

c)

$$\begin{aligned} & 1\text{ mol NaOH} \cdot \frac{1\text{ eq-g NaOH}}{1\text{ mol NaOH}} \cdot \frac{1\text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{1\text{ eq-g NaOH}} \cdot \\ & \cdot \frac{1\text{ l disolución}}{11\text{ eq-g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1\,000\text{ cm}^3\text{ disolución}}{1\text{ l disolución}} = \\ & = \boxed{90,9\text{ cm}^3\text{ disolución H}_2\text{SO}_4} \end{aligned}$$

**12.63.** *Se mezclan 500 ml de ácido sulfúrico 3 N con 300 ml de disolución 4 M de la misma sustancia y 200 ml de agua.*

a) *Calcular la molaridad y la normalidad de la disolución.*

b) *¿Cuántos mililitros de NaOH 0,3 N se requieren para neutralizar 25 ml de dicha disolución?*

**Solución:**

a) El número de moles de ácido sulfúrico presentes es:

$$\begin{aligned} & 500\text{ ml disolución} \cdot \frac{1\text{ l disolución}}{1\,000\text{ ml disolución}} \cdot \frac{3\text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{1\text{ l disolución}} \cdot \\ & \cdot \frac{1\text{ mol H}_2\text{SO}_4}{2\text{ eq-g H}_2\text{SO}_4} + 300\text{ ml disolución} \cdot \frac{1\text{ l disolución}}{1\,000\text{ ml disolución}} \cdot \\ & \cdot \frac{4\text{ moles H}_2\text{SO}_4}{1\text{ l disolución}} = 1,95\text{ moles de H}_2\text{SO}_4 \end{aligned}$$

contenidos en 500 ml + 300 ml + 200 ml = 1 000 ml = 1 l disolución.

Por tanto, la molaridad de la disolución es:

$$M = \frac{1,95\text{ moles H}_2\text{SO}_4}{1\text{ l disolución}} = \boxed{1,95\text{ M}}$$

y la normalidad:

$$N = \frac{1,95\text{ moles H}_2\text{SO}_4}{1\text{ disolución}} \cdot \frac{2\text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{1\text{ mol H}_2\text{SO}_4} =$$

$$= 3,9 \frac{\text{eq-g H}_2\text{SO}_4}{\text{l disolución}} = \boxed{3,9 \text{ N}}$$

b) De acuerdo con la fórmula clásica de la neutralización:

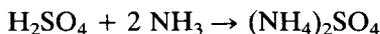
$$V_a \cdot N_a = V_b \cdot N_b$$

resulta:

$$V_b = \frac{V_a \cdot N_a}{N_b} = \frac{25 \text{ ml} \cdot 3,9 \text{ N}}{0,3 \text{ N}} = \boxed{325 \text{ ml disolución de NaOH}}$$

- 12.64. (\*) ¿Qué volumen de amoníaco anhidro, medido a 15 °C y 750 mm de Hg, se necesita para neutralizar 25 cm<sup>3</sup> de una disolución de ácido sulfúrico 0,15 molar?

**Solución:** La ecuación representativa de la reacción de neutralización entre el ácido sulfúrico y el amoníaco es:



En la neutralización se emplean:

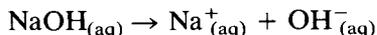
$$25 \text{ cm}^3 \text{ disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{0,15 \text{ moles H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{2 \text{ moles NH}_3}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ moles de NH}_3$$

Calculemos, ahora, el volumen que ocupa el amoníaco, medido en las condiciones del problema, aplicando para ello la ecuación de estado de los gases perfectos ( $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ ):

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{7,5 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 288 \text{ K}}{750 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}}} = 0,1795 \text{ l} = \boxed{179,5 \text{ cm}^3}$$

- 12.65. Calcular el pH de la disolución obtenida al mezclar 50 ml de disolución 0,2 M de hidróxido de sodio con 50 ml de disolución de ácido clorhídrico 0,1 M.

**Solución:** Como la reacción de neutralización entre el ácido clorhídrico y el hidróxido de sodio tiene lugar mol a mol y se mezclan 10 milimoles de NaOH con 5 milimoles de HCl, al final tendremos 5 milimoles de NaOH sin neutralizar contenidos en 100 ml de disolución y totalmente disociados en sus iones, por tratarse de un electrólito fuerte:



Por lo tanto:

$$[\text{OH}^-] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ moles/l}$$
$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (5 \cdot 10^{-2}) = 1,30$$

de donde se deduce:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,30 = \boxed{12,70}$$

12.66. Se mezclan 46,3 gramos de potasa pura con 27,6 gramos de sosa pura y, tras disolver la mezcla en poca agua, se diluye hasta 1 litro exacto. Calcular:

- el pH de la disolución resultante;
- los mililitros de ácido clorhídrico 0,5 N que se consumirán en la neutralización de 30 ml de la disolución alcalina;
- los gramos de cloruro de hidrógeno contenidos en la disolución ácida anterior.

**Solución:**

- a) Dado que ambas bases son fuertes, su disociación es total y tenemos:

$$[\text{OH}^-] = \frac{46,3 \text{ g KOH}}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol KOH}}{56,1 \text{ g KOH}} \cdot \frac{1 \text{ mol OH}^-}{1 \text{ mol KOH}} +$$
$$+ \frac{27,6 \text{ g NaOH}}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol NaOH}}{40 \text{ g NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ mol OH}^-}{1 \text{ mol NaOH}} = 1,5153 \text{ moles/l}$$

El pOH de la disolución es:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 1,5153 = -0,18$$

y el pH:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-0,18) = \boxed{14,18}$$

- b) Como la disolución alcalina es 1,5153 N, resulta:

$$V_a = \frac{V_b \cdot N_b}{N_a} = \frac{30 \text{ ml} \cdot 1,5153 \text{ N}}{0,5 \text{ N}} = \boxed{90,92 \text{ ml disolución de HCl}}$$

- c)

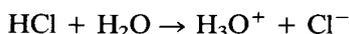
$$90,92 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{0,5 \text{ eq-g HCl}}{1 \text{ l disolución}} \cdot$$
$$\cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ eq-g HCl}} \cdot \frac{36,465 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} = \boxed{1,658 \text{ gramos de HCl}}$$

12.67. (\*) Una disolución A contiene 3,65 gramos de ácido clorhídrico en 1 litro de disolución. Otra disolución B contiene 40 gramos de hidróxido de sodio en 1 litro de disolución. Calcular:

- a) el pH de la disolución A;  
b) el pH final después de mezclar las disoluciones A y B.

**Solución:**

- a) El HCl, como ácido fuerte que es, se encuentra en disolución acuosa prácticamente disociado en su totalidad en sus iones:



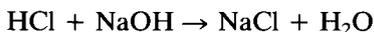
En consecuencia:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{3,65 \text{ g HCl}}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_3\text{O}^+}{1 \text{ mol HCl}} = \\ &= 10^{-1} \text{ moles/l} \end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-1} = \boxed{1,00}$$

- b) Un litro de la disolución A contiene 0,1 moles de HCl, mientras que 1 litro de la disolución B contiene 1 mol de NaOH. Al mezclar ambas disoluciones se produce la reacción de neutralización:



reacción que tiene lugar mol a mol. En consecuencia, una vez finalizada la neutralización, tendremos 0,9 moles de NaOH sin neutralizar contenidos en 2 litros de disolución.

Por tanto, dado que el hidróxido de sodio es una base fuerte, totalmente disociada en sus iones:

$$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = \frac{0,9 \text{ moles}}{2 \text{ l}} = 0,45 \text{ moles/l}$$

cumpléndose que:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,45 = 0,35$$

y

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 0,35 = \boxed{13,65}$$

12.68. Calcular el volumen de disolución 0,02 M de hidróxido de calcio (disolución saturada) necesario para neutralizar una muestra de 50 cm<sup>3</sup> de disolución de ácido fosfórico 0,05 M, dando como productos fosfato de calcio y agua.

**Solución:** Las normalidades de las disoluciones de hidróxido de calcio y de ácido fosfórico son:

$$N_b = \frac{0,02 \text{ moles Ca(OH)}_2}{1 \text{ disolución}} \cdot \frac{2 \text{ eq-g Ca(OH)}_2}{1 \text{ mol Ca(OH)}_2} = 0,04 \frac{\text{eq-g Ca(OH)}_2}{1 \text{ disolución}} = 0,04 \text{ N}$$

$$N_a = \frac{0,05 \text{ moles H}_3\text{PO}_4}{1 \text{ disolución}} \cdot \frac{3 \text{ eq-g H}_3\text{PO}_4}{1 \text{ mol H}_3\text{PO}_4} = 0,15 \frac{\text{eq-g H}_3\text{PO}_4}{1 \text{ disolución}} = 0,15 \text{ N}$$

Aplicando la fórmula de la neutralización ( $V_a \cdot N_a = V_b \cdot N_b$ ), tenemos:

$$V_b = \frac{V_a \cdot N_a}{N_b} = \frac{50 \text{ cm}^3 \cdot 0,15 \text{ N}}{0,04 \text{ N}} = \boxed{187,5 \text{ cm}^3 \text{ disolución Ca(OH)}_2}$$

- 12.69. (\*) Una muestra de ácido benzoico,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$ , que pesa 1.847 gramos, se neutraliza exactamente con 20 ml de una disolución de hidróxido de sodio. ¿Cuál es la normalidad de esta última?

**Solución:** El problema se resuelve fácilmente, recordando que la neutralización se verifica siempre entre cantidades equivalentes de ácido y de base:

$$N_b = \frac{1,847 \text{ g C}_6\text{H}_5\text{-COOH} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_5\text{-COOH}}{122 \text{ g C}_6\text{H}_5\text{-COOH}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g C}_6\text{H}_5\text{-COOH}}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_5\text{-COOH}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g NaOH}}{1 \text{ eq-g C}_6\text{H}_5\text{-COOH}}}{20 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ ml disolución}}} = 0,757 \frac{\text{eq-g NaOH}}{1 \text{ disolución}} = \boxed{0,757 \text{ N}}$$

- 12.70. Se dispone de 500 ml de una disolución de ácido sulfúrico al 26 % y densidad 1,19 g/ml. Calcular:

- a) el volumen de agua pura que habrá que añadir para obtener exactamente una disolución 3 N de ácido sulfúrico;  
b) cuántos mililitros de esta disolución 3 N serán necesarios para neutralizar una disolución formada por 5 gramos de hidróxido de potasio en agua.

**Solución:**

- a) Inicialmente tenemos:

$$500 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1,19 \text{ g disolución}}{1 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{26 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{2 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 3,157 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4$$

Al añadir V litros de agua a esos 500 mililitros de disolución, ésta se hará 3 N. Por lo tanto:

$$\frac{3,157 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{(0,5 + V) \text{ l disolución}} = 3 \text{ N}$$

de donde:

$$\boxed{V = 0,552 \text{ litros de H}_2\text{O} = 552 \text{ mililitros de agua}}$$

b)

$$\begin{aligned} 5 \text{ g KOH} \cdot \frac{1 \text{ mol KOH}}{56,1 \text{ g KOH}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g KOH}}{1 \text{ mol KOH}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ eq-g KOH}} \cdot \\ \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{3 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ 000 ml disolución}}{1 \text{ l disolución}} = \\ = \boxed{29,7 \text{ ml disolución de H}_2\text{SO}_4} \end{aligned}$$

- 12.71. (\*) a) *¿Cuántos mililitros de disolución de ácido clorhídrico de riqueza 40 % y densidad 1,2 g/ml hacen falta para preparar 5 litros de disolución N/10 de dicho ácido?*
- b) *Una vez preparada dicha disolución, se toman 150 ml y se valoran con disolución de hidróxido de sodio 0,4 N, gastándose 38,5 ml de esta última. ¿Cuál será la verdadera normalidad de la disolución de clorhídrico?*

**Solución:**

- a) La primera parte del problema se resuelve fácilmente mediante el empleo de factores de conversión:

$$\begin{aligned} 5 \text{ l disolución (0,1 N)} \cdot \frac{0,1 \text{ eq-g HCl}}{1 \text{ l disolución (0,1 N)}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ eq-g HCl}} \cdot \\ \cdot \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \cdot \frac{100 \text{ g disolución}}{40 \text{ g HCl}} \cdot \frac{1 \text{ ml disolución}}{1,2 \text{ g disolución}} = \\ = \boxed{38,02 \text{ ml disolución}} \end{aligned}$$

- b) La resolución de la segunda parte se lleva a cabo mediante la fórmula de la neutralización:  $V_a \cdot N_a = V_b \cdot N_b$ .

$$N_a = \frac{V_b \cdot N_b}{V_a} = \frac{38,5 \text{ cm}^3 \cdot 0,4 \text{ N}}{150 \text{ cm}^3} = \boxed{0,103 \text{ N}}$$

12.72. Se prepara una disolución acuosa de ácido acético, añadiendo al agua, gota a gota, dicho ácido, hasta obtener al final 400 ml de disolución de pH = 3. Se añade luego una disolución de KOH 1 N, en cantidad equivalente exactamente a la del ácido. ¿Cuál será el pH de la disolución resultante? (Para el ácido acético,  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .)

**Solución:** Lo primero que tenemos que calcular es la concentración,  $c$ , de la disolución ácida obtenida inicialmente. Como pH = 3:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{antilog}(-\text{pH}) = 10^{-3} \text{ M}$$

La ecuación representativa de la disociación del ácido acético en disolución acuosa es:



siendo:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]} \quad [1]$$

Ahora bien, en el momento de alcanzarse el equilibrio de disociación:

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{-COO}^-] &\approx [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ M} \\ [\text{CH}_3\text{-COOH}] &= (c - 10^{-3}) \text{ M} \end{aligned}$$

Sustituyendo estos valores en la expresión [1] y operando, se obtiene:

$$c = 5,66 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

El volumen de disolución de KOH 1 N que añadimos es:

$$V_b = \frac{V_a \cdot N_a}{N_b} = \frac{400 \text{ ml} \cdot 5,66 \cdot 10^{-2} \text{ N}}{1 \text{ N}} = 22,6 \text{ ml}$$

con lo que el volumen final de la disolución, tras la mezcla, será:

$$V = 422,6 \text{ ml}$$

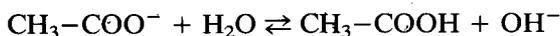
Al reaccionar, en cantidades equivalentes, el ácido acético con el hidróxido de potasio, se origina acetato de potasio,  $\text{CH}_3\text{-COOK}$  ( $2,26 \cdot 10^{-2}$  moles), en disolución de concentración:

$$\frac{2,26 \cdot 10^{-2} \text{ moles } \text{CH}_3\text{-COOK}}{0,4226 \text{ l disolución}} = 5,35 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

En dicha disolución, el acetato de potasio se encuentra prácticamente disociado en su totalidad:



y el anión acetato se hidroliza:



El anterior equilibrio de hidrólisis viene regido por la constante de hidrólisis,  $K_h$ :

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{-COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{-COO}^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,556 \cdot 10^{-10}$$

Si designamos por  $x$  el grado de hidrólisis, tenemos:

$$[\text{CH}_3\text{-COOH}] \approx [\text{OH}^-] = c \cdot x$$

$$[\text{CH}_3\text{-COO}^-] = c \cdot (1 - x)$$

y en consecuencia:

$$K_h = \frac{c \cdot x \cdot c \cdot x}{c \cdot (1 - x)} = \frac{c \cdot x^2}{1 - x}$$

Despreciando  $x$  frente a 1, ya que  $K_h < 10^{-6}$ , resulta:

$$x = \sqrt{\frac{K_h}{c}}$$

y, por lo tanto:

$$[\text{OH}^-] = c \cdot x = \sqrt{c \cdot K_h} = \sqrt{5,35 \cdot 10^{-2} \cdot 5,556 \cdot 10^{-10}} = 5,45 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

El pOH de la disolución será:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (5,45 \cdot 10^{-6}) = 5,26$$

y el pH:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,26 = \boxed{8,74}$$

- 12.73. (\*) Por un tubo de vidrio, introducido bajo el nivel líquido de una disolución acuosa 1 N de ácido clorhídrico (volumen de la disolución = 200 ml), se dejan fluir muy lentamente burbujas de amoníaco gas. Para facilitar la reacción, el líquido se mantiene fuertemente agitado. El volumen medio de cada burbuja es 492 mm<sup>3</sup> y su presión puede considerarse igual a la atmosférica normal.

- a) Formular la reacción que tiene lugar.  
b) ¿Cuántas burbujas son necesarias para completar la reacción?

Constante universal de los gases,  $R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$ ; temperatura de la experiencia, 27 °C.

**Solución:**

- a) La ecuación química representativa de la reacción que tiene lugar es:



- b) Calculemos el número de moles de amoníaco necesarios para completar la reacción:

$$n = 200 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g HCl}}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g NH}_3}{1 \text{ eq-g HCl}} \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_3}{1 \text{ eq-g NH}_3} = 0,2 \text{ moles de NH}_3$$

El volumen que ocupan estos 0,2 moles de amoníaco, en las condiciones del problema, es:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,2 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 4,92 \text{ l}$$

Hallemos, por último, el número de burbujas de amoníaco necesarias:

$$\frac{4,92 \text{ l} \cdot \frac{10^6 \text{ mm}^3}{1 \text{ l}}}{\frac{492 \text{ mm}^3}{\text{burbuja}}} = \boxed{10^4 \text{ burbujas}}$$

- 12.74. (\*) *Calcular la riqueza de una sosa cáustica comercial, expresada en tanto por ciento en hidróxido de sodio, si disolviendo en agua 5,0 gramos de la misma, la disolución necesita para su completa neutralización 200 cm<sup>3</sup> de un ácido 0,50 normal.*

**Solución:** Ya sabemos que la neutralización se efectúa entre cantidades equivalentes de ácido y de base. En la valoración se emplearon:

$$200 \text{ cm}^3 \text{ disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{0,5 \text{ eq-g ácido}}{1 \text{ l disolución}} = 0,1 \text{ eq-g ácido,}$$

los cuales neutralizaron:

$$0,1 \text{ eq-g NaOH} = 0,1 \text{ eq-g NaOH} \cdot \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ eq-g NaOH}} \cdot \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} = 4,0 \text{ g NaOH,}$$

contenidos en 5,0 g de sosa cáustica comercial. Por consiguiente, la riqueza de dicha sosa es:

$$\frac{4,0 \text{ g de NaOH}}{5,0 \text{ g de sosa comercial}} \cdot 100 = \boxed{80 \%}$$

- 12.75. Se ha tratado de valorar 20 ml de una disolución 0,25 N de hidróxido de potasio, empleando para ello una disolución de ácido clorhídrico. Se han añadido 35 ml de esta disolución clorhídrica, pero hemos comprobado posteriormente que habíamos agregado 4 ml en exceso. Calcular la normalidad de la disolución de ácido clorhídrico, los gramos que contienen los 35 ml empleados y los moles de HCl que se han añadido en exceso.

**Solución:** El volumen de disolución de ácido clorhídrico necesario para la valoración es:  $V_a = 35 \text{ ml} - 4 \text{ ml} = 31 \text{ ml}$ .

Aplicando la fórmula clásica de la neutralización:  $V_a \cdot N_a = V_b \cdot N_b$ , tenemos:

$$N_a = \frac{V_b \cdot N_b}{V_a} = \frac{20 \text{ ml} \cdot 0,25 \text{ N}}{31 \text{ ml}} = \boxed{0,161 \text{ N}}$$

Los 35 ml de disolución clorhídrica contienen:

$$35 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{0,161 \text{ eq-g HCl}}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ eq-g HCl}} \cdot \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} = \boxed{0,206 \text{ gramos de HCl}}$$

Se han añadido en exceso:

$$4 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{0,161 \text{ eq-g HCl}}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ eq-g HCl}} = \boxed{6,44 \cdot 10^{-4} \text{ moles de HCl}}$$

- 12.76. Con objeto de determinar la riqueza en  $\text{CaCO}_3$  de una caliza, se disuelven 2 gramos de ella en 200 ml de disolución 0,2 N de HCl. El ácido sobrante se valora por retroceso, utilizándose, para ello, 100 ml de disolución 0,08 N de NaOH. Calcular el tanto por ciento de  $\text{CaCO}_3$  en la caliza.

**Solución:** Para disolver el carbonato de calcio presente en la caliza se emplearon:

$$200 \text{ ml disolución HCl} \cdot \frac{1 \text{ l disolución HCl}}{1000 \text{ ml disolución HCl}} \cdot \frac{0,2 \text{ eq-g HCl}}{1 \text{ l disolución HCl}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ eq-g de HCl}$$

Sobraron al final y fueron valorados por retroceso:

$$100 \text{ ml disolución NaOH} \cdot \frac{1 \text{ l disolución NaOH}}{1000 \text{ ml disolución NaOH}} \cdot \frac{0,08 \text{ eq-g NaOH}}{1 \text{ l disolución NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g HCl}}{1 \text{ eq-g NaOH}} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ eq-g de HCl}$$

Por consiguiente, el número de equivalentes-gramo de HCl que reaccionó con el  $\text{CaCO}_3$  de la caliza fue:

$$4 \cdot 10^{-2} \text{ eq-g} - 8 \cdot 10^{-3} \text{ eq-g} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ eq-g de HCl}$$

siendo la masa de carbonato de calcio reaccionante:

$$3,2 \cdot 10^{-2} \text{ eq-g HCl} \cdot \frac{1 \text{ eq-g CaCO}_3}{1 \text{ eq-g HCl}} \cdot \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{2 \text{ eq-g CaCO}_3} \cdot \frac{100 \text{ g CaCO}_3}{1 \text{ mol CaCO}_3} = 1,6 \text{ gramos de CaCO}_3$$

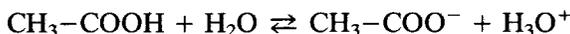
Por tanto, el porcentaje de carbonato de calcio en la caliza será:

$$\text{Riqueza} = \frac{1,6 \text{ g CaCO}_3}{2 \text{ g caliza}} \cdot 100 = \boxed{80 \%}$$

12.77. (\*) En dos vasos distintos hay 30,0 ml de ácido acético 0,100 N y 30,0 ml de ácido nítrico 0,100 N, respectivamente. Determinar el pH de cada disolución. Razonar cuál de las dos requerirá mayor volumen de hidróxido de potasio 0,100 N para su neutralización con indicador de fenolftaleína.

Dato:  $K_a$  para el ácido acético =  $1,8 \cdot 10^{-5}$ .

**Solución:** El ácido acético en disolución acuosa se disocia de acuerdo con la ecuación:



Sea  $\alpha$  el grado de disociación del ácido acético y  $c$  su concentración molar ( $c = 0,1 \text{ M}$ ). En el momento en que se alcanza el equilibrio de disociación se cumple que:

$$[\text{CH}_3\text{-COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = c \cdot \alpha$$

$$[\text{CH}_3\text{-COOH}] = c \cdot (1 - \alpha)$$

y, por lo tanto:

$$K_a = \frac{c \cdot \alpha \cdot c \cdot \alpha}{c \cdot (1 - \alpha)} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Operando, y teniendo en cuenta que  $K_a^2 \ll 4c \cdot K_a$ , resulta:

$$K_a - K_a \cdot \alpha = c \cdot \alpha^2 \quad ; \quad c \cdot \alpha^2 + K_a \cdot \alpha - K_a = 0$$

$$\alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4c \cdot K_a}}{2c} = \frac{-K_a + \sqrt{4c \cdot K_a}}{2c} = \frac{-1,8 \cdot 10^{-5} + \sqrt{4 \cdot 10^{-1} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}}}{2 \cdot 10^{-1}} = 1,333 \cdot 10^{-2}$$

Por consiguiente:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c \cdot \alpha = 10^{-1} \text{ M} \cdot 1,333 \cdot 10^{-2} = 1,333 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

de donde se deduce que:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1,333 \cdot 10^{-3}) = 2,875$$

$$\boxed{\text{pH}_{(\text{CH}_3-\text{COOH})} = 2,875}$$

El ácido nítrico es un ácido fuerte, que en disolución acuosa se encuentra prácticamente disociado en su totalidad, originando una concentración de catión hidronio:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1} \text{ M}$ , con lo que, en consecuencia, el pH de la disolución será:  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-1} = 1,000$ .

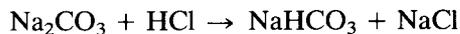
$$\boxed{\text{pH}_{(\text{HNO}_3)} = 1,000}$$

En la neutralización del ácido acético se obtiene acetato de potasio, que, por tratarse de una sal de ácido débil y base fuerte, posee, a causa de la hidrólisis, un pH superior a 7, mientras que el pH de una disolución de nitrato de potasio es prácticamente 7.

Por eso, para conseguir la neutralización ( $\text{pH} = 7$ ) se requiere mayor volumen de KOH 0,100 N en el caso del **ácido nítrico**, pues con este mismo volumen de KOH la disolución de ácido acético llega al punto de equivalencia después de haber superado el de neutralización.

- 12.78. *Una muestra de 10 gramos de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaHCO}_3$  se disuelve en agua y se completa hasta 1 000 ml. 25 ml de esta disolución necesitan, para neutralizarse, 35,49 ml de HCl 0,1 N, cuando se utiliza como indicador anaranjado de metilo (zona de viraje = 3,1-4,4), y 11,80 ml de la misma disolución cuando se usa fenolftaleína. Determinar el porcentaje de carbonato e hidrogenocarbonato en la muestra del problema.*

**Solución:** Hemos de tener en cuenta que con fenolftaleína se valora sólo el carbonato, que pasa a hidrogenocarbonato:



siendo, en este caso, el peso equivalente del carbonato igual a su masa molecular. Ello equivale, con otras palabras, a decir que con fenolftaleína se valora solamente la mitad del carbonato, cuya masa molecular es el doble del peso equivalente.

Por consiguiente:

$$\begin{aligned} \% \text{Na}_2\text{CO}_3 &= \frac{11,80 \text{ ml} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1\,000 \text{ ml}} \cdot \frac{0,1 \text{ eq-g HCl}}{1 \text{ l}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ eq-g HCl}} \cdot \frac{106 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ eq-g Na}_2\text{CO}_3}}{25 \text{ ml dis. muestra} \cdot \frac{1 \text{ l dis. muestra}}{1\,000 \text{ ml dis. muestra}} \cdot \frac{10 \text{ g muestra}}{1 \text{ l dis. muestra}}} \cdot 100 = \\ &= \boxed{50 \% \text{ de Na}_2\text{CO}_3} \end{aligned}$$

que corresponden a 5 gramos de los 10 gramos de muestra original.

Si se utiliza como indicador anaranjado de metilo, se valoran tanto el carbonato (en este caso el peso equivalente será igual a la mitad de la masa molecular) como el hidrogenocarbonato. Si designamos por  $x$  el número de gramos de hidrogenocarbonato de sodio presentes en los 10 gramos de muestra, tenemos:

$$5 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1 \text{ eq-g Na}_2\text{CO}_3}{53 \text{ g Na}_2\text{CO}_3} \cdot \frac{25}{1\,000} + x \text{ g NaHCO}_3 \cdot \frac{1 \text{ eq-g NaHCO}_3}{84 \text{ g NaHCO}_3} \cdot \frac{25}{1\,000} = 35,49 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1\,000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{0,1 \text{ eq-g HCl}}{1 \text{ l disolución}}$$

La resolución de esta ecuación conduce a:  $x = 4 \text{ g de NaHCO}_3$ .

Por lo tanto:

$$\% \text{ NaHCO}_3 = \frac{4 \text{ g NaHCO}_3}{10 \text{ g muestra}} \cdot 100 = \boxed{40 \% \text{ de NaHCO}_3}$$

El tanto por ciento de impurezas de la muestra será:

$$\% \text{ impurezas} = 100 - (\% \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \% \text{ NaHCO}_3) = 100 - (50 + 40) = 10 \% \text{ de impurezas}$$

- 12.79. (\*) *El agua dura típica contiene 50 mg de ion  $\text{Ca}^{2+}$  y 100 mg de ion hidrogenocarbonato por litro. Suponiendo que tiene lugar la reacción entre ambos iones formándose carbonato de calcio<sub>(s)</sub>, dióxido de carbono<sub>(g)</sub> y agua, calcular la masa en gramos de precipitado que se formará cuando se hiervan 20 litros de esta agua dura.*

**Solución:** La reacción que tiene lugar al hervir el agua dura es:



La cantidad de ion  $\text{Ca}^{2+}$  necesaria para reaccionar con 100 mg de ion  $\text{HCO}_3^-$  será:

$$100 \text{ mg HCO}_3^- \cdot \frac{1 \text{ g HCO}_3^-}{1\,000 \text{ mg HCO}_3^-} \cdot \frac{1 \text{ mol HCO}_3^-}{61 \text{ g HCO}_3^-} \cdot \frac{1 \text{ mol Ca}^{2+}}{2 \text{ moles HCO}_3^-} \cdot \frac{40 \text{ g Ca}^{2+}}{1 \text{ mol Ca}^{2+}} \cdot \frac{1\,000 \text{ mg Ca}^{2+}}{1 \text{ g Ca}^{2+}} = 32,79 \text{ mg Ca}^{2+}$$

Por consiguiente, el ion hidrogenocarbonato reaccionará en su totalidad. La masa de carbonato de calcio precipitado será:

$$\begin{aligned}
 & 20 \text{ l disolución} \cdot \frac{100 \text{ mg HCO}_3^-}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{1 \text{ g HCO}_3^-}{1\,000 \text{ mg HCO}_3^-} \cdot \\
 & \cdot \frac{1 \text{ mol HCO}_3^-}{61 \text{ g HCO}_3^-} \cdot \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{2 \text{ moles HCO}_3^-} \cdot \frac{100 \text{ g CaCO}_3}{1 \text{ mol CaCO}_3} = \\
 & = \boxed{1,64 \text{ gramos de CaCO}_3}
 \end{aligned}$$

- 12.80. a) Hallar el pH de una disolución 0,1 M de ácido acético ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ).  
 b) A 50 ml de la anterior disolución, vamos añadiendo KOH 0,1 M, de una forma escalonada, en porciones de 10 ml cada una, hasta un total de 100 ml. Suponiendo que los volúmenes sean aditivos, determinar el pH después de cada adición.  
 c) Representar gráficamente el pH de la disolución en función del volumen de la disolución alcalina añadida.

**Solución:**

- a) El pH de la disolución 0,1 M de ácido acético (véase problema 12,77) es:

$$\boxed{\text{pH} = 2,88}$$

- b) Al añadir 10 ml de disolución 0,1 M de KOH: (10 ml disolución  $\cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1\,000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{0,1 \text{ moles KOH}}{1 \text{ l disolución}} = 10^{-3}$  moles de KOH) a 50 ml de disolución 0,1 M de ácido acético (50 ml disolución  $\cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1\,000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{0,1 \text{ moles CH}_3\text{-COOH}}{1 \text{ l disolución}} = 5 \cdot 10^{-3}$  moles de  $\text{CH}_3\text{-COOH}$ ), se produce una neutralización parcial del ácido acético por parte del hidróxido de potasio, con lo que al final tendremos una disolución reguladora formada por  $4 \cdot 10^{-3}$  moles de  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  y  $10^{-3}$  moles de acetato de potasio, disueltos en  $(50 + 10)$  ml = 60 ml de disolución.

Por tanto, el pH de esta disolución reguladora será:

$$\begin{aligned}
 \text{pH}_1 &= \text{pK}_a + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]} = -\log(1,8 \cdot 10^{-5}) + \\
 &+ \log \frac{\frac{10^{-3}}{60 \cdot 10^{-3}} \text{ moles/l}}{\frac{4 \cdot 10^{-3}}{60 \cdot 10^{-3}} \text{ moles/l}} = 4,14
 \end{aligned}$$

$$\boxed{\text{pH}_1 = 4,14}$$

Después de la segunda adición de KOH:

$$[\text{sal}] = [\text{CH}_3\text{-COOK}] = \frac{2 \cdot 10^{-3} \text{ moles}}{70 \cdot 10^{-3} \text{ litros}} = \frac{2}{70} \text{ moles/l}$$

$$[\text{ácido}] = [\text{CH}_3\text{-COOH}] = \frac{3 \cdot 10^{-3} \text{ moles}}{70 \cdot 10^{-3} \text{ litros}} = \frac{3}{70} \text{ moles/l}$$

$$\text{pH}_2 = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]} = -\log (1,8 \cdot 10^{-5}) +$$

$$+ \log \frac{\frac{2}{70} \text{ moles/l}}{\frac{3}{70} \text{ moles/l}} = 4,57$$

$$\boxed{\text{pH}_2 = 4,57}$$

Después de la tercera adición de KOH:

$$[\text{sal}] = [\text{CH}_3\text{-COOK}] = \frac{3 \cdot 10^{-3} \text{ moles}}{80 \cdot 10^{-3} \text{ litros}} = \frac{3}{80} \text{ moles/l}$$

$$[\text{ácido}] = [\text{CH}_3\text{-COOH}] = \frac{2 \cdot 10^{-3} \text{ moles}}{80 \cdot 10^{-3} \text{ litros}} = \frac{2}{80} \text{ moles/l}$$

$$\text{pH}_3 = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]} = -\log (1,8 \cdot 10^{-5}) +$$

$$+ \log \frac{\frac{3}{80} \text{ moles/l}}{\frac{2}{80} \text{ moles/l}} = 4,92$$

$$\boxed{\text{pH}_3 = 4,92}$$

y tras la cuarta adición:

$$[\text{sal}] = [\text{CH}_3\text{-COOK}] = \frac{4 \cdot 10^{-3} \text{ moles}}{90 \cdot 10^{-3} \text{ litros}} = \frac{4}{90} \text{ moles/l}$$

$$[\text{ácido}] = [\text{CH}_3\text{-COOH}] = \frac{10^{-3} \text{ moles}}{90 \cdot 10^{-3} \text{ litros}} = \frac{1}{90} \text{ moles/l}$$

$$\text{pH}_4 = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]} = -\log (1,8 \cdot 10^{-5}) +$$

$$+ \log \frac{\frac{4}{90} \text{ moles/l}}{\frac{1}{90} \text{ moles/l}} = 5,35$$

$$\boxed{\text{pH}_4 = 5,35}$$

En el momento en que se han añadido 50 ml de KOH 0,1 M a los 50 ml de ácido acético 0,1 M, se obtiene una disolución 0,05 M de acetato de potasio, que, por tratarse de una sal de ácido débil y base fuerte, experimenta la consiguiente reacción de hidrólisis:



La constante de hidrólisis vale:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,56 \cdot 10^{-10}$$

Por lo tanto:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{c \cdot K_h} = \sqrt{0,05 \cdot 5,56 \cdot 10^{-10}} = 5,27 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

de donde:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (5,27 \cdot 10^{-6}) = 5,28$$

y

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,28 = 8,72$$

$$\boxed{\text{pH}_5 = 8,72}$$

Al añadir la sexta fracción de KOH, tendremos un exceso de:

$$\begin{aligned} 10 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1 \text{ 000 ml disolución}} \cdot \frac{0,1 \text{ moles KOH}}{1 \text{ l disolución}} &= \\ &= 10^{-3} \text{ moles KOH} \end{aligned}$$

contenidos en 110 ml de disolución. La disociación total de este hidróxido de potasio produce una concentración de anión  $\text{OH}^-$ :

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-3} \text{ moles}}{0,11 \text{ l}} = 9,09 \cdot 10^{-3} \text{ moles/l}$$

Por lo tanto:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (9,09 \cdot 10^{-3}) = 2,04$$

y

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,04 = 11,96$$

$$\boxed{\text{pH}_6 = 11,96}$$

Tras la séptima adición de KOH:

$$[\text{OH}^-] = \frac{2 \cdot 10^{-3} \text{ moles}}{0,12 \text{ l}} = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ moles/l}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (1,67 \cdot 10^{-2}) = 1,78$$

y

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,78 = 12,22$$

$$\boxed{\text{pH}_7 = 12,22}$$

Después de la octava adición:

$$[\text{OH}^-] = \frac{3 \cdot 10^{-3} \text{ moles}}{0,13 \text{ l}} = 2,31 \cdot 10^{-2} \text{ moles/l}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (2,31 \cdot 10^{-2}) = 1,64$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,64 = 12,36$$

$$\boxed{\text{pH}_8 = 12,36}$$

Tras añadir la novena porción:

$$[\text{OH}^-] = \frac{4 \cdot 10^{-3} \text{ moles}}{0,14 \text{ l}} = 2,86 \cdot 10^{-2} \text{ moles/l}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (2,86 \cdot 10^{-2}) = 1,54$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,54 = 12,46$$

$$\boxed{\text{pH}_9 = 12,46}$$

Por último, después de la décima adición:

$$[\text{OH}^-] = \frac{5 \cdot 10^{-3} \text{ moles}}{0,15 \text{ l}} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ moles/l}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (3,33 \cdot 10^{-2}) = 1,48$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,48 = 12,52$$

$$\boxed{\text{pH}_{10} = 12,52}$$

c) La representación gráfica pedida se recoge en la figura 12.1.

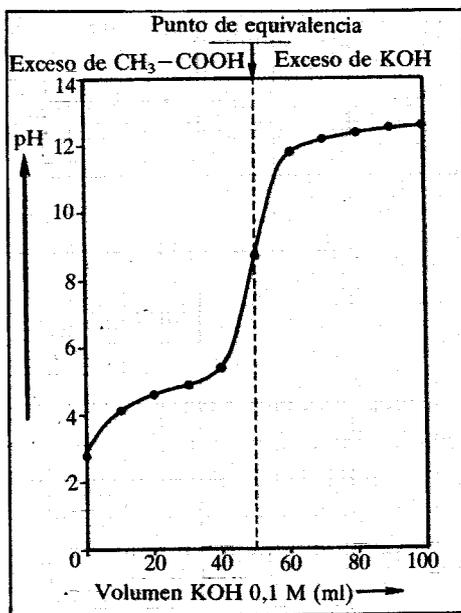


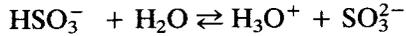
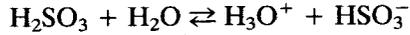
Fig. 12.1

12.81. (\*) Aunque para cálculos numéricos en disoluciones acuosas la teoría de Arrhenius de ácidos y bases es sumamente útil, las teorías de Brönsted y Lewis amplían notablemente el horizonte de las relaciones ácido/base. Utilice estas dos últimas en los siguientes puntos:

- Escriba los dos equilibrios de ionización sucesiva del ácido sulfuroso en agua, localice en ellos una especie química anfótera y demuestre (Brönsted) que, efectivamente, lo es
- En disoluciones acuosas, los iones responsables de la acidez y la basicidad son, respectivamente, el oxonio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) y el hidróxido ( $\text{OH}^-$ ). ¿Cuáles serán esos iones en disoluciones de amoníaco líquido? ¿Son  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$  (en disoluciones acuosas) una pareja de conjugados? (Utilice Brönsted.)
- Clasifique a las siguientes especies químicas como ácidos o bases de Lewis (es recomendable representar sus estructuras electrónicas; los tres compuestos binarios son covalentes):  $\text{BF}_3$ ;  $\text{NH}_3$ ;  $\text{AlCl}_3$ ;  $\text{I}^-$ .

**Solución:**

a)



La especie química anfótera es el **anión hidrogenosulfito**, que en la primera reacción se comporta como base, pues procede de la cesión de un protón al agua por parte del ácido sulfuroso, mientras que en la segunda reacción actúa como ácido, cediendo al agua un protón.

b) En disoluciones de amoníaco líquido, los iones responsables de la acidez y de la basicidad son, respectivamente,  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{NH}_2^-$ , de manera que todas aquellas sustancias que al disociarse originen cationes  $\text{NH}_4^+$  serán ácidos, mientras que serán bases las que den lugar a iones  $\text{NH}_2^-$ .

Los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$  (en disoluciones acuosas) **no son una pareja de conjugados**, pues para que así fuese tendrían que diferir en un protón.

c)

Fórmula	Estructura electrónica	Carácter
$\text{BF}_3$	<pre>       ··       ·F·       ··       ··       ·B·F·       ··       ·F·       ··           </pre>	<b>Ácido</b>
$\text{NH}_3$	<pre>       H       ··       ·N·H       ··       H           </pre>	<b>Básico</b>
$\text{AlCl}_3$	<pre>       ··       ·Cl·       ··       ·Al·Cl·       ··       ·Cl·       ··           </pre>	<b>Ácido</b>
$\text{I}^-$	<pre>       ··       ·I·       ··       ··           </pre>	<b>Básico</b>

# 13. REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES

## FORMULARIO-RESUMEN

**OXIDACIÓN:** Pérdida de electrones o aumento de cargas positivas.

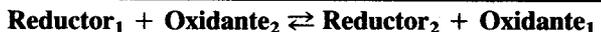
**REDUCCIÓN:** Ganancia de electrones o disminución de cargas positivas.

**OXIDANTE:** Especie química que capta electrones.

**REDUCTOR:** Especie química que cede electrones.

Todo oxidante, al ganar electrones, se reduce, mientras que los reductores, al perder electrones, se oxidan.

**REACCIONES REDOX:**



## NÚMERO DE OXIDACIÓN

**Número de oxidación** de un elemento en un compuesto es la carga que tendría un átomo de ese elemento si el compuesto del que forma parte estuviese constituido por iones.

**Determinación del número de oxidación:** El método se explica en el ejercicio 13.1.

Un elemento se oxida cuando aumenta su número de oxidación y se reduce cuando su número de oxidación disminuye.

OXIDACIÓN 

N.º de oxidación = ..., -5, -4, -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5, ...

 REDUCCIÓN

### EQUIVALENTES REDOX

**Equivalente-gramo de un agente reductor** es el número de gramos de esa sustancia (molécula, átomo o ion) que es capaz de ceder 1 mol de electrones ( $6,022 \cdot 10^{23}$  electrones); es decir, que reduciría completamente a 1 equivalente-gramo de hidrógeno.

**Equivalente-gramo de un agente oxidante** es el número de gramos de esa sustancia (molécula, átomo o ion) que es capaz de aceptar 1 mol de electrones ( $6,022 \cdot 10^{23}$  electrones); es decir, que oxidaría totalmente a 1 equivalente-gramo de hidrógeno.

$$P_{eq} = \frac{M}{n}$$

(M = masa molecular, atómica o iónica; n = número de electrones ganados o perdidos en el proceso).

**Disoluciones normales de un agente oxidante o reductor:** Son aquellas que contienen 1 equivalente-gramo de oxidante o reductor en cada litro de disolución.

### VALORACIONES REDOX

**Número de equivalentes de oxidante = n.º de equivalentes de reductor**

$$V_{ox} \cdot N_{ox} = V_{red} \cdot N_{red}$$

## 13. REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES

13.1. *Hallar el número de oxidación del cloro en el clorato de potasio,  $KClO_3$ .*

**Solución:** La determinación de los números de oxidación de los elementos se puede llevar a cabo aplicando las reglas siguientes:

- El número de oxidación de cualquier elemento en estado natural (atómico o molecular) es cero.
- El número de oxidación del oxígeno en sus compuestos es  $-2$ , excepto en los peróxidos, que es  $-1$ , en los superóxidos ( $-1/2$ ) y en sus combinaciones con el flúor, que es  $+2$  y  $+1$ .
- El hidrógeno combinado con elementos electronegativos tiene de número de oxidación  $+1$ ; combinado con elementos electropositivos,  $-1$ .
- El número de oxidación de los metales alcalinos en sus compuestos es siempre  $+1$ , y el de los metales alcalinotérreos es siempre  $+2$ .
- En los haluros, el número de oxidación del halógeno es  $-1$ .
- La suma algebraica de los números de oxidación de todos los átomos que forman una molécula es cero, y si se trata de un ion complejo es igual a la carga del ion.

En el caso del clorato de potasio, como los números de oxidación del oxígeno y del potasio son  $-2$  y  $+1$ , respectivamente (reglas b y d), la aplicación de la regla f) conduce a:

$$\begin{aligned} \text{n.º de oxidación del K} + \text{n.º de oxidación del Cl} + \\ + 3 \cdot \text{n.º de oxidación del O} &= 0 \\ +1 + x + 3 \cdot (-2) &= 0 \end{aligned}$$

de donde:

$$\boxed{x = +5}$$

13.2. *Hallar el número de oxidación del cromo en el anión dicromato,  $Cr_2O_7^{2-}$ .*

**Solución:** Procediendo de forma análoga a la del problema anterior, tenemos:

$$\begin{aligned} 2 \cdot \text{n.º de oxidación del Cr} + 7 \cdot \text{n.º de oxidación del O} &= -2 \\ 2x + 7 \cdot (-2) &= -2 \end{aligned}$$

resultando:

$$\boxed{x = +6}$$

13.3. Calcular el número de oxidación del carbono en el propanotriol o glicerina,  $CH_2OH - CHOH - CH_2OH$ .

**Solución:** Designemos por x el número de oxidación del carbono. Como el del hidrógeno es +1 y el del oxígeno -2, tenemos:

$$3x + 8 \cdot (+1) + 3 \cdot (-2) = 0$$

de donde:

$$x = -2/3$$

13.4. Indicar el número de oxidación de cada elemento en las siguientes especies químicas moleculares o iónicas:

- |                     |                      |                  |
|---------------------|----------------------|------------------|
| a) $KMnO_4$ ;       | g) $K_2Cr_2O_7$ ;    | m) $H_2PtCl_6$ ; |
| b) $SrSO_3$ ;       | h) $(NH_4)_2MoO_4$ ; | n) $H_2N-NH_2$ ; |
| c) $Fe(NO_3)_3$ ;   | i) $Na_2S_2O_3$ ;    | o) $CH_3OH$ ;    |
| d) $Ca_3(PO_4)_2$ ; | j) $UO_2^{2+}$ ;     | p) $HCHO$ ;      |
| e) $PbCl_4$ ;       | k) $Na_2B_4O_7$ ;    | q) $HCOOH$ ;     |
| f) $H_2O_2$ ;       | l) $K_2H_2P_2O_7$ ;  | r) $HOOC-COOH$ . |

**Solución:** Aplicando las reglas que nos sirven para determinar los números de oxidación, tenemos:

- a)  $K = +1$ ;  $Mn = +7$ ;  $O = -2$ ;
- b)  $Sr = +2$ ;  $S = +4$ ;  $O = -2$ ;
- c)  $Fe = +3$ ;  $N = +5$ ;  $O = -2$ ;
- d)  $Ca = +2$ ;  $P = +5$ ;  $O = -2$ ;
- e)  $Pb = +4$ ;  $Cl = -1$ ;
- f)  $H = +1$ ;  $O = -1$ ;
- g)  $K = +1$ ;  $Cr = +6$ ;  $O = -2$ ;
- h)  $N = -3$ ;  $H = +1$ ;  $Mo = +6$ ;  $O = -2$ ;
- i)  $Na = +1$ ;  $S = +2$ ;  $O = -2$ ;
- j)  $U = +6$ ;  $O = -2$ ;
- k)  $Na = +1$ ;  $B = +3$ ;  $O = -2$ ;
- l)  $K = +1$ ;  $H = +1$ ;  $P = +5$ ;  $O = -2$ ;
- m)  $H = +1$ ;  $Pt = +4$ ;  $O = -2$ ;
- n)  $H = +1$ ;  $N = -2$ ;
- o)  $H = +1$ ;  $O = -2$ ;  $C = -2$ ;
- p)  $H = +1$ ;  $O = -2$ ;  $C = 0$ ;
- q)  $H = +1$ ;  $O = -2$ ;  $C = +2$ ;
- r)  $H = +1$ ;  $O = -2$ ;  $C = +3$ .

13.5. Dadas las siguientes reacciones:

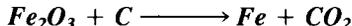
- a)  $CO + 2 H_2 \longrightarrow CH_3OH$   
 b)  $HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$   
 c)  $2 H_2S + SO_2 \longrightarrow 3 S + 2 H_2O$

deducir si son redox o no, y, en caso afirmativo, indicar qué elementos se oxidan y cuáles se reducen.

**Solución:**

- a) En la primera reacción:  $\overset{+2}{C}\overset{-2}{O} + 2 \overset{0}{H_2} \longrightarrow \overset{-2}{C}\overset{+1}{H_3}\overset{-2}{O}H$ , el número de oxidación del carbono disminuye desde +2 a -2 (es decir, el carbono se reduce), mientras que el del hidrógeno pasa de 0 a +1 (esto es, el hidrógeno se oxida). Se trata, por consiguiente, de **una reacción redox**.
- b) En la reacción  $\overset{+1}{H}\overset{-1}{Cl} + \overset{+1}{Na}\overset{-2}{O}H \longrightarrow \overset{+1}{Na}\overset{-1}{Cl} + \overset{+1}{H_2}\overset{-2}{O}$  no hay variación alguna en los números de oxidación. **No es una reacción redox**, sino ácido-base.
- c) En la tercera reacción:  $2 \overset{+1}{H_2}\overset{-2}{S} + \overset{+4}{S}\overset{-2}{O_2} \longrightarrow 3 \overset{0}{S} + 2 \overset{+1}{H_2}\overset{-2}{O}$  el número de oxidación del azufre en el  $H_2S$  pasa de -2 a 0 (oxidación), mientras que en el  $SO_2$  disminuye de +4 a 0 (reducción). **Es una reacción redox**.

13.6. Ajustar, por el método del número de oxidación, la siguiente reacción redox:

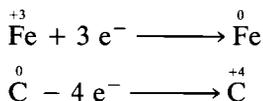


**Solución:** Lo primero que debemos hacer es calcular los números de oxidación de todos los átomos que intervienen en la reacción redox. Colocaremos dichos números de oxidación en la parte superior de los símbolos correspondientes:



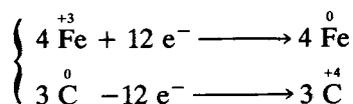
Vemos que el número de oxidación del hierro pasó de +3 a 0, es decir, se hizo menos positivo; ello indica que el hierro ganó electrones y, por tanto, se redujo. Por otro lado, el carbono elemental tiene 0 de número de oxidación y +4 en el dióxido de carbono, por lo que se ha oxidado al perder electrones. Por último, el oxígeno no experimenta cambio alguno en el número de oxidación.

Podemos escribir las variaciones en los números de oxidación del hierro y del carbono, ajustando las cargas en ambos miembros mediante el número de electrones necesarios:



El hierro actuó de oxidante y el carbono de reductor. Ya que el número de electrones captados por el oxidante tiene que ser igual al de electrones

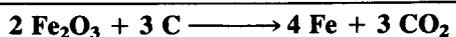
cedidos por el reductor, con el fin de conseguir dicha igualdad multiplicaremos la primera ecuación por 4 y la segunda por 3:



Sumando estas nuevas ecuaciones se tiene:

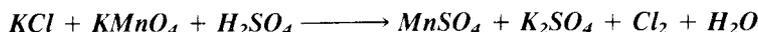


lo que nos indica la necesidad de 4 átomos de Fe con número de oxidación +3, y como en la fórmula  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ya existen 2 átomos de hierro en cada molécula, la sustitución de todos estos coeficientes en la ecuación original conduce a:

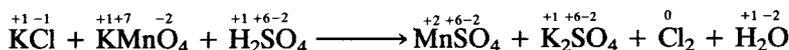


Es muy útil comprobar el resultado, confrontando la igualdad del número de átomos de oxígeno en los dos miembros de la ecuación.

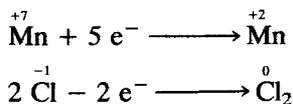
13.7. *Ajustar, por el método del número de oxidación, la siguiente reacción redox:*



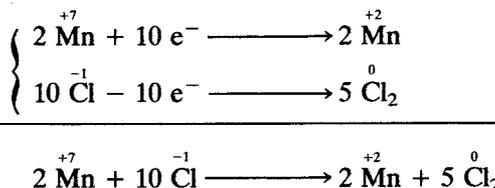
**Solución:** Asignemos a cada elemento su correspondiente número de oxidación:



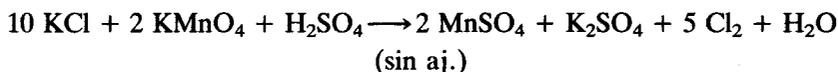
Se reduce el manganeso y se oxida el cloro:



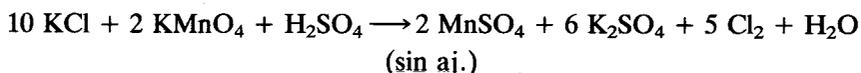
Multipliquemos la primera ecuación por 2 y la segunda por 5, sumando a continuación:



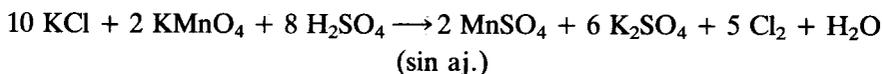
Poniendo estos coeficientes que acabamos de obtener en la ecuación original, resulta:



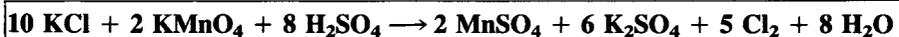
Esta ecuación todavía no está ajustada, pues faltan por establecer los coeficientes correspondientes al  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , cuyos átomos no han experimentado variación alguna en su número de oxidación. Ya que aparecen 12 átomos de potasio en el primer miembro, tendrá que haber 12 también en el segundo, integrando 6 moléculas de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Podemos escribir, por tanto:



Por otra parte, como hay ocho átomos de azufre en el segundo miembro pertenecientes a moléculas cuyos coeficientes ya hemos determinado, tendrá que haber ocho también en el primero; en consecuencia, asignaremos el coeficiente 8 al  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Tenemos así:



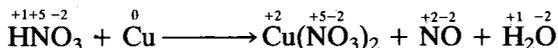
Sólo nos queda por igualar el agua, cuyos hidrógenos proceden todos de los 16 del ácido sulfúrico. Por tanto, pondremos 8 como coeficiente del agua y tendremos la ecuación ya totalmente ajustada:



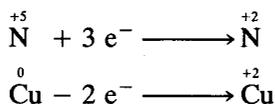
13.8. *Ajustar, por el método del número de oxidación, la reacción redox:*



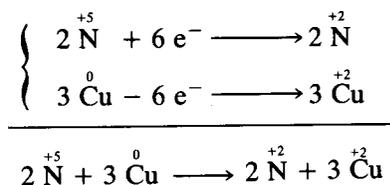
**Solución:** Calculemos el número de oxidación de cada elemento, y coloquémoslo encima de sus símbolos correspondientes:



Vemos que se oxida el cobre (su número de oxidación pasa de 0 a +2) y se reduce parte del nitrógeno (que pasa de +5 a +2). Obsérvese que el hidrógeno, el oxígeno y algunos de los átomos de nitrógeno no sufren variación alguna en su número de oxidación. Podemos escribir, por tanto:



Multiplcando la primera ecuación por 2 y la segunda por 3 y sumando, tenemos:



Llevando estos coeficientes a la ecuación original, resulta:



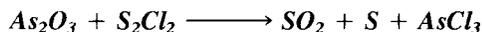
Esta ecuación no está todavía ajustada, pues no hemos considerado los 6 átomos de nitrógeno que aparecen en el segundo miembro en forma de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  y que no han sufrido variación en el número de oxidación. Los sumaremos, por tanto, en el primer miembro y tendremos así:



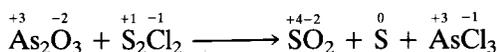
Para igualar el agua, a la que no hemos asignado todavía coeficiente alguno, hemos de tener en cuenta que todos sus hidrógenos provienen del ácido nítrico del primer miembro. Con este número de hidrógenos es 8, hemos de colocar un 4 como coeficiente del agua. La ecuación totalmente ajustada que obtenemos así es:



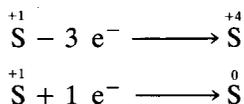
13.9. *Ajustar, por el método del número de oxidación, la reacción redox siguiente:*



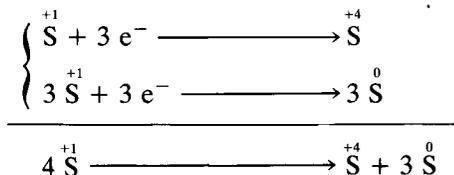
**Solución:** Asignemos a cada uno de los átomos su correspondiente número de oxidación:



Se trata de una reacción de dismutación, en la que sólo el azufre experimenta variación en su número de oxidación: parte del azufre se oxida y otra parte se reduce. Escribamos las semiecuaciones de oxidación y reducción:



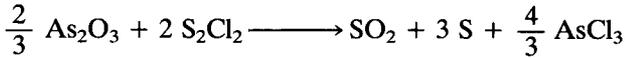
Multipliquemos la segunda ecuación por 3 y sumemos luego ambas:



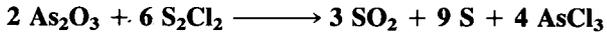
Pongamos ahora estos coeficientes que acabamos de obtener en la ecuación original:



Todavía tenemos sin ajustar el  $\text{As}_2\text{O}_3$  y el  $\text{AsCl}_3$ . Como en el segundo miembro hay dos átomos de oxígeno pertenecientes al  $\text{SO}_2$ , con objeto de que también haya dos átomos de oxígeno en el primero tendremos que asignar al  $\text{As}_2\text{O}_3$  el coeficiente fraccionario  $2/3$  y, para igualar los átomos de arsénico, el coeficiente  $4/3$  al  $\text{AsCl}_3$ . Resulta así:



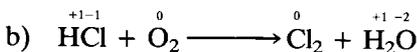
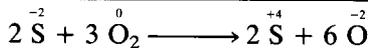
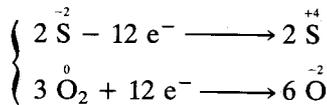
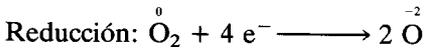
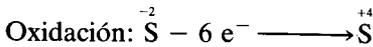
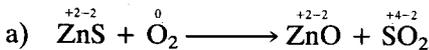
La ecuación realmente ya está ajustada, pero es mejor, para evitar el uso de coeficientes fraccionarios, multiplicarlos todos por 3. Tenemos así:

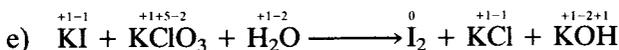
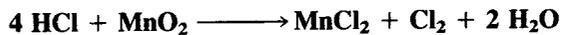
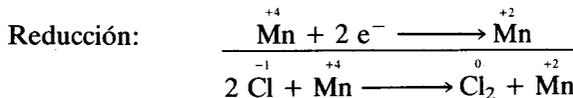
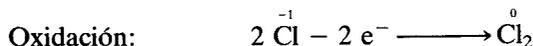
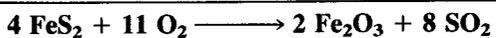
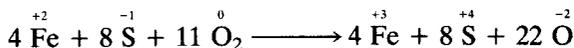
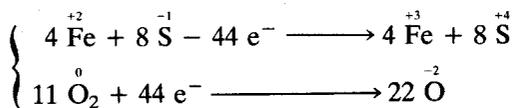
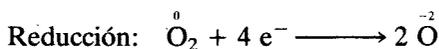
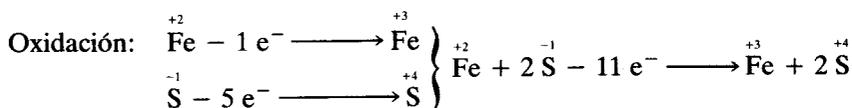
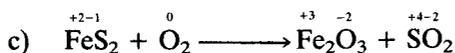
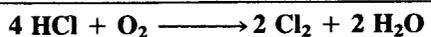
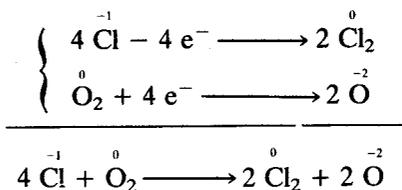
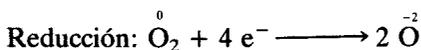
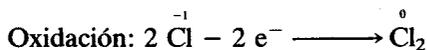


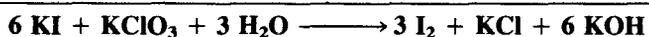
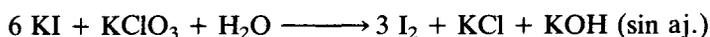
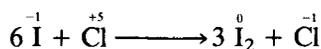
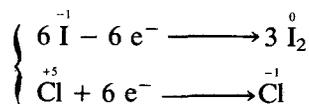
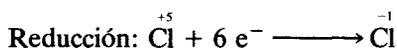
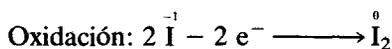
13.10. *Ajustar las reacciones redox que a continuación se esquematizan, empleando para ello el método del número de oxidación:*

- a)  $\text{ZnS} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{ZnO} + \text{SO}_2$ ;
- b)  $\text{HCl} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;
- c)  $\text{FeS}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$ ;
- d)  $\text{HCl} + \text{MnO}_2 \longrightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;
- e)  $\text{KI} + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{I}_2 + \text{KCl} + \text{KOH}$ .

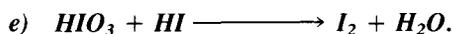
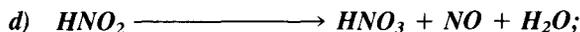
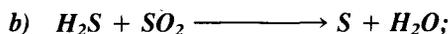
**Solución:**



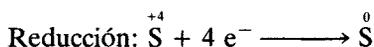
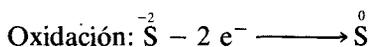
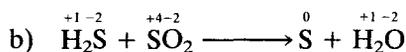
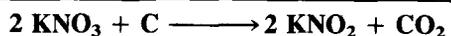
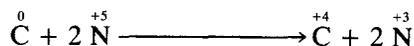
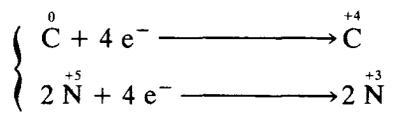
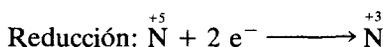
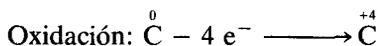


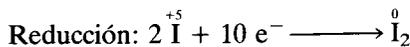
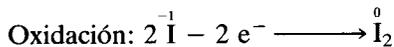
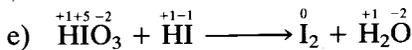
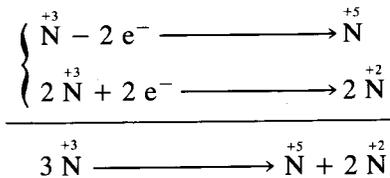
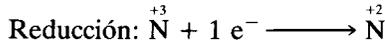
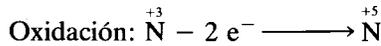
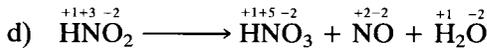
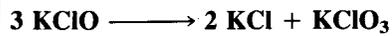
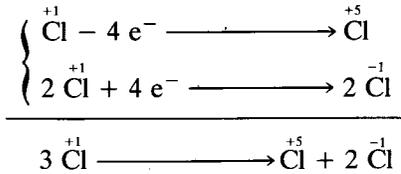
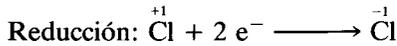
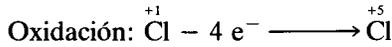
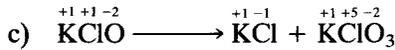
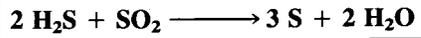
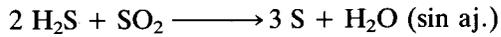
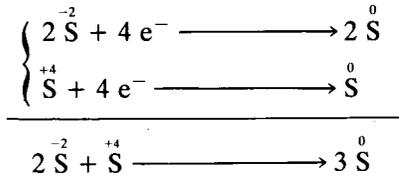


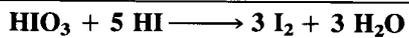
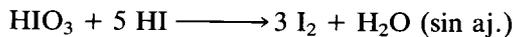
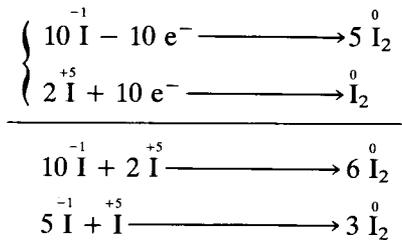
13.11. Ajustar las siguientes reacciones redox por el método del número de oxidación:



**Solución:**



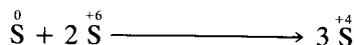
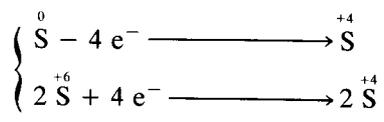
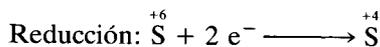
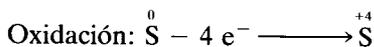
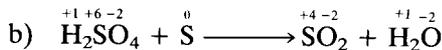
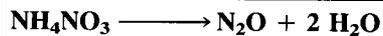
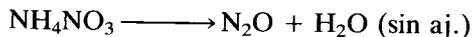
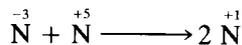
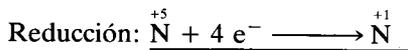
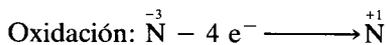
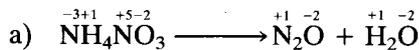


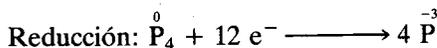
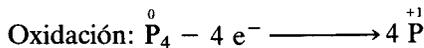
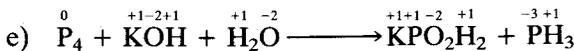
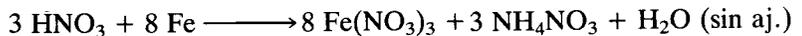
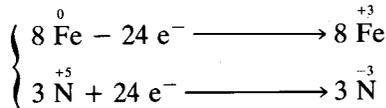
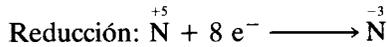
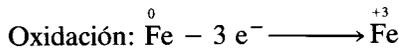
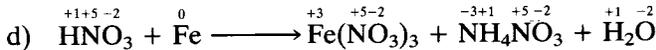
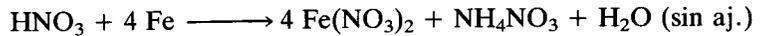
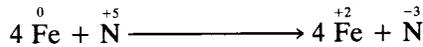
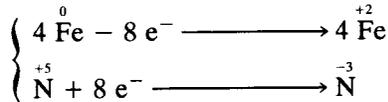
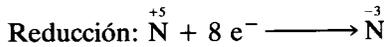
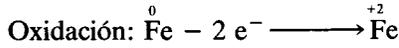
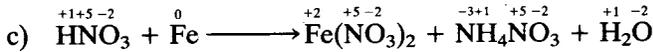
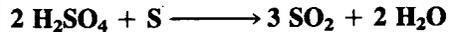
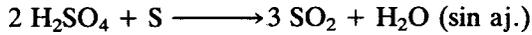


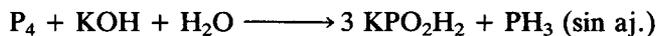
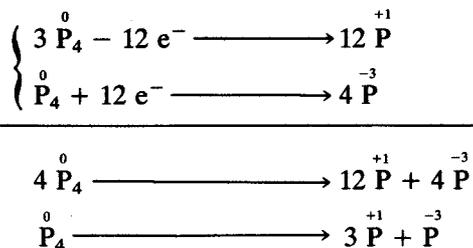
13.12. Ajustar las reacciones redox siguientes por el método del número de oxidación:

- a)  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ;  
 b)  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{S} \longrightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;  
 c)  $\text{HNO}_3 + \text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ;  
 d)  $\text{HNO}_3 + \text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ;  
 e)  $\text{P}_4 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{KPO}_2\text{H}_2 + \text{PH}_3$ .

**Solución:**



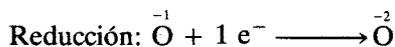
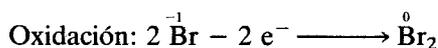
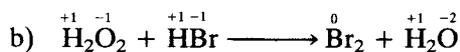
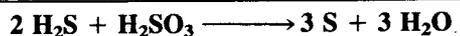
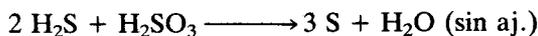
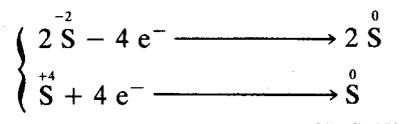
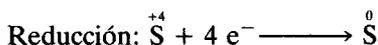
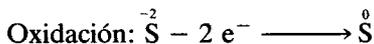
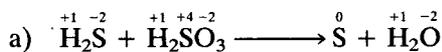


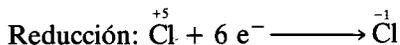
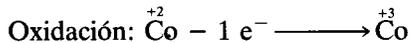
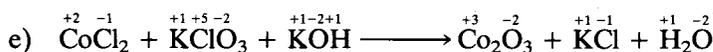
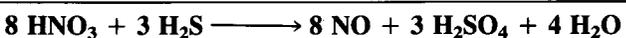
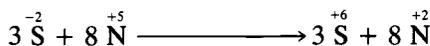
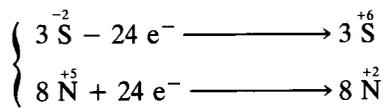
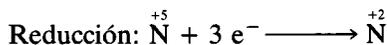
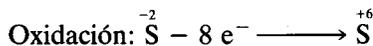
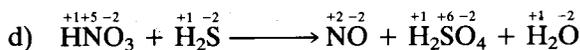
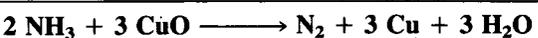
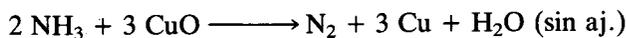
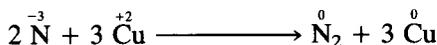
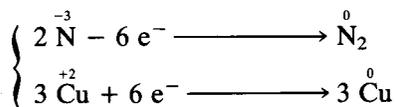
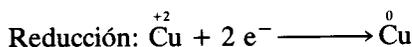
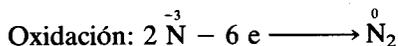
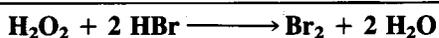
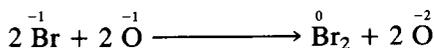
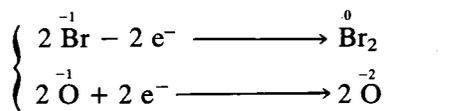


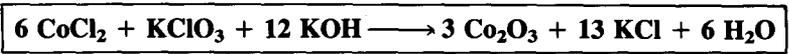
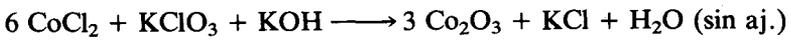
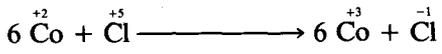
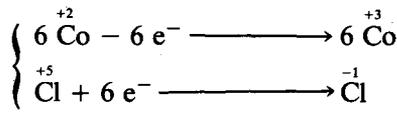
13.13. Ajustar las siguientes reacciones redox por el método del número de oxidación:

- $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_3 \longrightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ ;
- $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HBr} \longrightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;
- $\text{NH}_3 + \text{CuO} \longrightarrow \text{N}_2 + \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ ;
- $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ;
- $\text{CoCl}_2 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \longrightarrow \text{Co}_2\text{O}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ .

**Solución:**



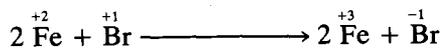
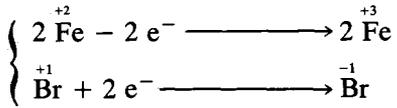
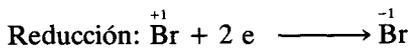
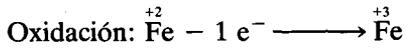
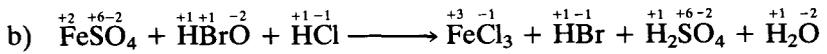
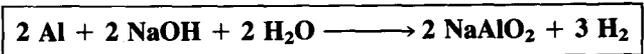
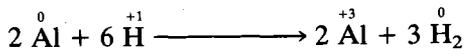
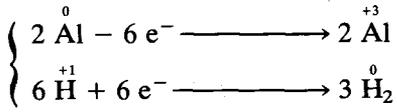
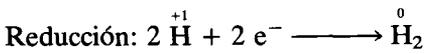
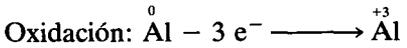
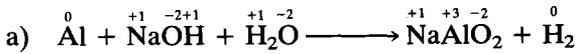


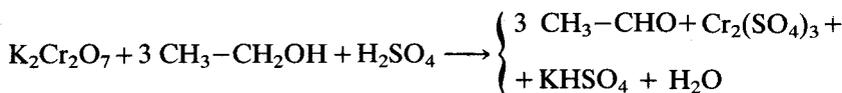
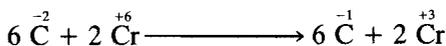
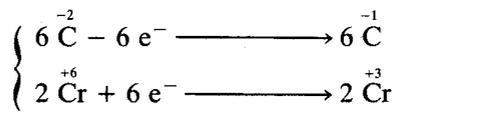
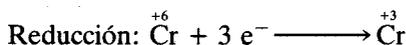
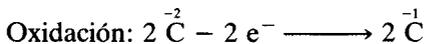
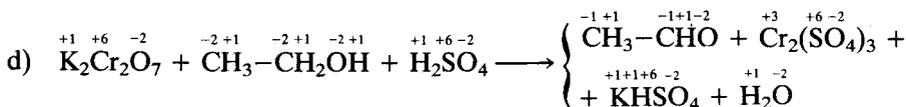
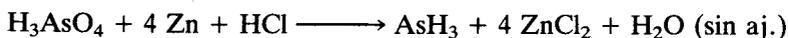
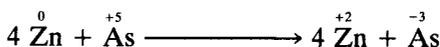
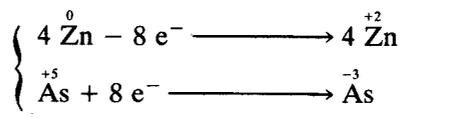
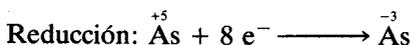
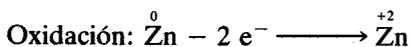
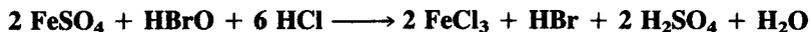
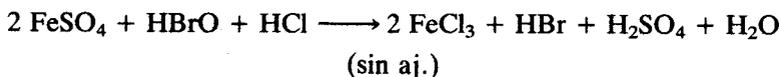


13.14. Ajustar las siguientes reacciones redox por el método del número de oxidación:

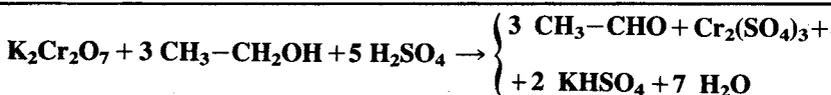
- a)  $\text{Al} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NaAlO}_2 + \text{H}_2$ ;
- b)  $\text{FeSO}_4 + \text{HBrO} + \text{HCl} \longrightarrow \text{FeCl}_3 + \text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ;
- c)  $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{Zn} + \text{HCl} \longrightarrow \text{AsH}_3 + \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;
- d)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{-CHO} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \\ + \text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$
- e)  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{SO}_2 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$

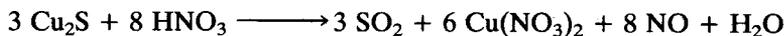
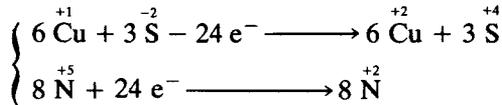
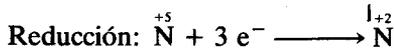
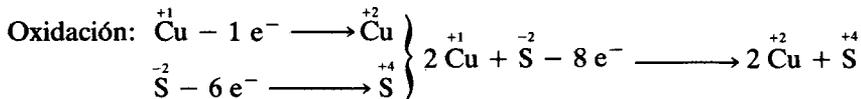
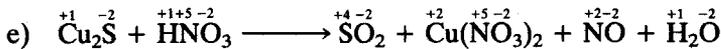
**Solución:**



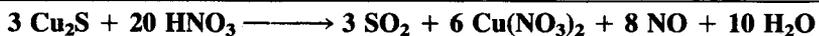


(sin aj.)





(sin aj.)



13.15. En disoluciones ácidas, el ion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  oxida al ion  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  y él pasa a ion  $\text{Cr}^{3+}$  más agua.

- Formular y ajustar, por el método del ion-electrón, la correspondiente ecuación iónica global.
- Formular la ecuación molecular correspondiente a la oxidación del  $\text{FeSO}_4$  por el  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , dando  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Solución:**

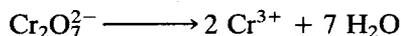
- El ion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  en medio ácido se reduce a  $\text{Cr}^{3+}$ . Podemos escribir, en primer lugar:



Tras igualar los átomos de cromo en los dos miembros:



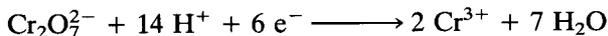
igualaremos el oxígeno, añadiendo al miembro que menos oxígeno contenga (en este caso, el segundo) tantas moléculas de agua como átomos de ese elemento haya en exceso en el otro:



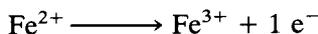
Tenemos ahora 14 átomos de hidrógeno en exceso en el segundo miembro, que igualaremos añadiéndolos en el otro en forma de iones  $\text{H}^+$ :



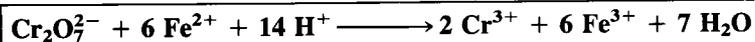
Nos falta ajustar esta semiecuación electrónicamente, de manera que haya el mismo número de cargas eléctricas en los dos miembros. Ya que la suma de las cargas de los iones en el primer miembro es +12 y la de los del segundo es +6, tendremos que añadir 6 electrones en el primer miembro, resultando finalmente:



Haremos ahora lo mismo con la semiecuación de oxidación:

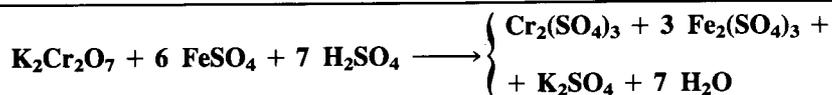


Vemos que en la semiecuación de reducción intervienen 6 electrones y en la de oxidación 1 sólo. Como el número de electrones ha de ser el mismo, multiplicaremos la segunda ecuación por 6 y la sumaremos con la primera, obteniéndose así:



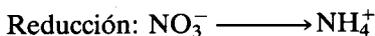
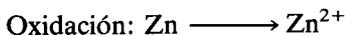
Esta es la **ecuación iónica global** ajustada, que pone de manifiesto que en una disolución **acidulada** con cualquier ácido fuerte, un dicromato soluble oxida a **cualquier** sal de hierro (II) también soluble.

- b) Teniendo en cuenta las especies moleculares citadas en el enunciado, la **ecuación molecular** final ajustada será:



- 13.16. *Ajustar, por el método del ion-electrón, la ecuación representativa de la reacción entre el ácido nítrico y el cinc, con formación de cationes  $\text{Zn}^{2+}$  y amonio,  $\text{NH}_4^+$ .*

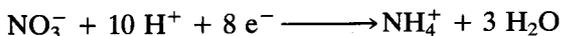
**Solución:** Las semiecuaciones de oxidación y reducción son:



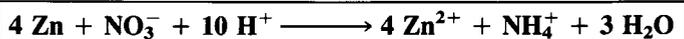
Igualando las dos semiecuaciones respecto a los átomos:



Ajustándolas ahora electrónicamente, tenemos:



Sumando ambas ecuaciones, tras multiplicar previamente la primera por 4 con objeto de igualar el número de electrones que intervienen en ellas, se obtiene la **ecuación iónica global** ajustada:



Si consideramos que la acidez de la disolución es debida al ácido nítrico, se puede escribir la anterior ecuación en forma molecular de la siguiente manera:



No obstante, conviene tener en cuenta que en el caso de compuestos iónicos en disolución acuosa no se deben escribir sus fórmulas «moleculares», sino las de las especies iónicas que realmente se encuentran en disolución.

- 13.17. *La reacción entre el permanganato de potasio y el yoduro de potasio en presencia de hidróxido de potasio acuoso conduce a la formación de manganato de potasio ( $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ), yodato de potasio y agua. Ajustar la reacción por el método del ion-electrón.*

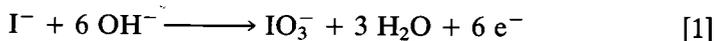
**Solución:** Se trata de una reacción redox en medio básico, en la que el yoduro de potasio se oxida a yodato:



Para igualar el oxígeno, en el segundo miembro —que es donde se encuentra en exceso—, se añaden tantas moléculas de agua (3) como oxígenos hay de más, y en el otro el doble número de iones hidróxido (6). Tenemos así:



Ajustemos ahora esta semiecuación electrónicamente:



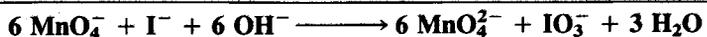
En cuanto al permanganato, que se reduce a manganato:



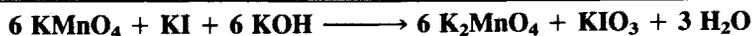
como la ecuación ya está ajustada atómicamente, no tenemos más que proceder al ajuste electrónico:



Las ecuaciones [1] y [2] corresponden a las semirreacciones parciales de oxidación y reducción. Multiplicando la ecuación [2] por 6 y sumándola con la [1], obtenemos la **ecuación iónica redox** ajustada:



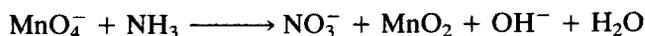
La ecuación molecular será:



13.18. Ajustar, por el método del ion-electrón, la reacción redox:



**Solución:** Escribamos primero la reacción en forma iónica:



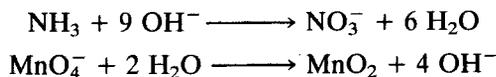
Como el amoníaco se oxida a anión nitrato:



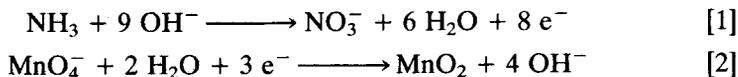
y el permanganato se reduce a dióxido de manganeso:



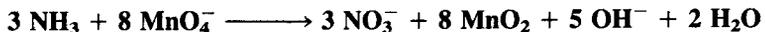
teniendo lugar ambas semirreacciones en medio básico, podemos igualar atómicamente las dos de la siguiente forma:



y ajustándolas electrónicamente, tenemos:



Multiplicando la ecuación [1] por 3 y la [2] por 8, sumándolas luego y simplificando, se obtiene la **ecuación iónica redox** ajustada:



La ecuación molecular será:

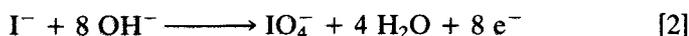
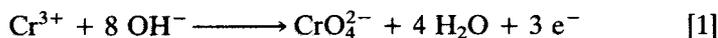


13.19. En medio básico, el cloro oxida al triyoduro de cromo a cromato y peryodato, a la vez que él se reduce a anión cloruro.

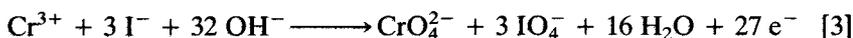
- a) Ajustar, por el método del ion-electrón, la ecuación iónica redox correspondiente a dicho proceso.
- b) Formular la ecuación molecular, en el caso de que la alcalinidad del medio se deba al hidróxido de potasio.

**Solución:**

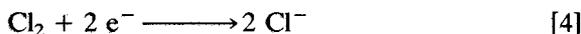
- a) En este caso se oxidan los iones  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{I}^-$ :



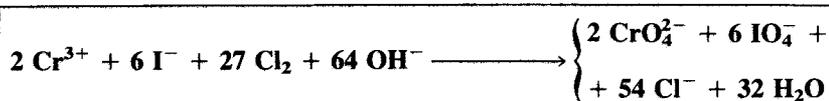
Para obtener la semirreacción de oxidación, multiplicaremos la ecuación [2] por 3 y la sumaremos con la [1] (ello es debido a la estequiometría del trióxido de cromo, en el que existen tres iones  $\text{I}^-$  por cada uno de  $\text{Cr}^{3+}$ ):



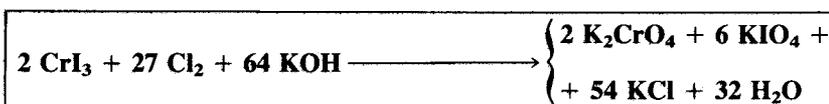
Formulemos ahora y ajustemos la semirreacción de reducción:



En la semirreacción de oxidación aparecen 27 electrones y en la de reducción solamente 2. Como sabemos, el número de electrones ha de ser el mismo en ambas semirreacciones; por tanto, multiplicaremos la ecuación [3] por 2 y la [4] por 27 y, tras sumar ambas, obtendremos la **ecuación iónica global** ajustada.



- b) Si tenemos en cuenta que es el hidróxido de potasio quien suministra alcalinidad al medio, resulta la siguiente **ecuación molecular**:

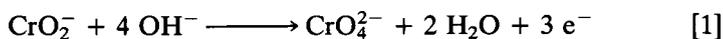


13.20. Ajustar las ecuaciones iónicas correspondientes a los dos procesos siguientes:

- a) En medio fuertemente alcalino, el hidróxido de cromo (III), generalmente insoluble, se disuelve formando cromito,  $\text{CrO}_2^-$ , que el peróxido de hidrógeno oxida a cromato,  $\text{CrO}_4^{2-}$ .
- b) En medio ácido, el permanganato de potasio,  $\text{KMnO}_4$ , oxida al peróxido de hidrógeno, reduciéndose él a sal de manganeso (II).

**Solución:**

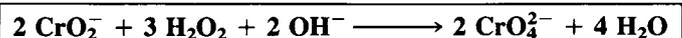
- a) La semirreacción de oxidación del cromito a cromato, en medio básico, ajustada atómica y electrónicamente, es:



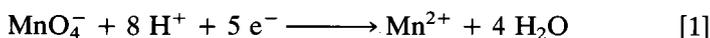
y la de reducción del peróxido de hidrógeno:



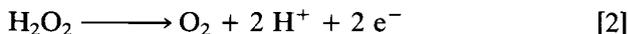
Si multiplicamos la ecuación [1] por 2 y la [2] por 3 y las sumamos, simplificando luego las especies químicas que aparecen en ambos miembros, se obtiene:



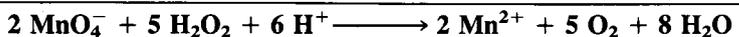
- b) La semirreacción de reducción del permanganato, en medio ácido, ajustada atómica y electrónicamente, es:



y la de oxidación del peróxido de hidrógeno:



Multipliquemos la ecuación [1] por 2 y la [2] por 5 y sumemos, a continuación, ambas ecuaciones, simplificando luego las especies químicas que aparecen en ambos miembros. Resulta así:



13.21. Ajustar las siguientes reacciones redox, utilizando el método del ion-electrón:

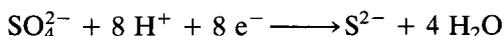
- $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{S}$ ;
- $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HI} \longrightarrow \text{I}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;
- $\text{HNO}_3 + \text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ;
- $\text{HNO}_3 + \text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;
- $\text{HNO}_3 + \text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

**Solución:**

- a) Semiecuación de oxidación:



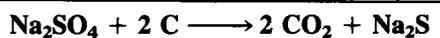
Semiecuación de reducción:



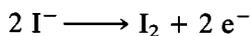
Ecuación iónica global:



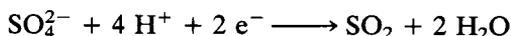
Ecuación molecular:



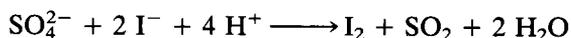
b) Semiecuación de oxidación:



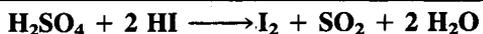
Semiecuación de reducción:



Ecuación iónica global:



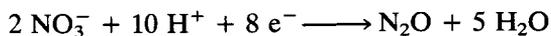
Ecuación molecular:



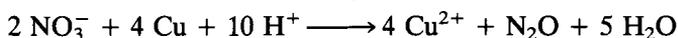
c) Semiecuación de oxidación:



Semiecuación de reducción:



Ecuación iónica global:



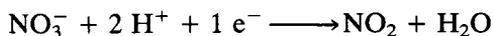
Ecuación molecular:



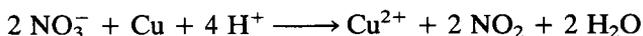
d) Semiecuación de oxidación:



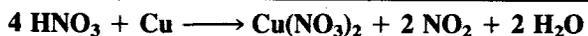
Semiecuación de reducción:



Ecuación iónica global:



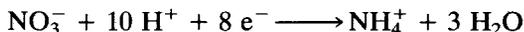
Ecuación molecular:



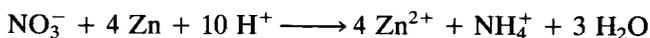
e) Semiecuación de oxidación:



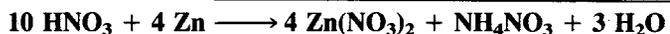
Semiecuación de reducción:



Ecuación iónica global:



Ecuación molecular:



13.22. Ajustar las siguientes reacciones redox, utilizando el método del ion-electrón.

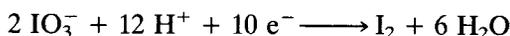
- $\text{NaIO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaHSO}_3 \longrightarrow \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ;
- $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \longrightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ ;
- $\text{KMnO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{MnSO}_4 + \text{Cl}_2 + \text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ;
- $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ;
- $\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{MnSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

**Solución:**

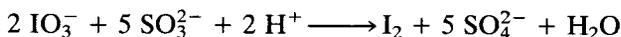
a) Semiecuación de oxidación:



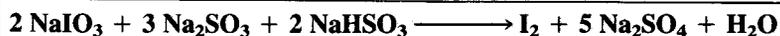
Semiecuación de reducción:



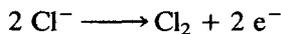
Ecuación iónica global:



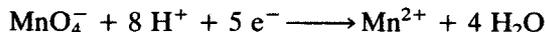
Ecuación molecular:



b) Semiecuación de oxidación:



Semiecuación de reducción:



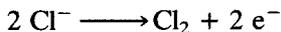
Ecuación iónica global:



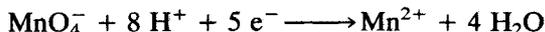
Ecuación molecular:



c) Semiecuación de oxidación:



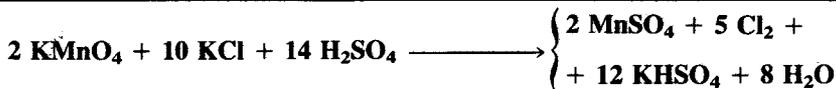
Semiecuación de reducción:



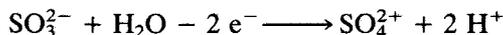
Ecuación iónica global:



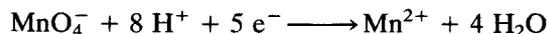
Ecuación molecular:



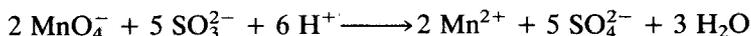
d) Semiecuación de oxidación:



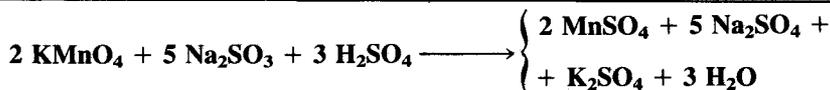
Semiecuación de reducción:



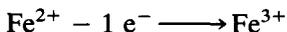
Ecuación iónica global:



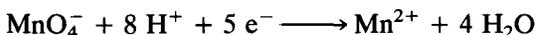
Ecuación molecular:



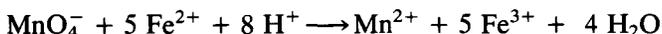
e) Semiecuación de oxidación:



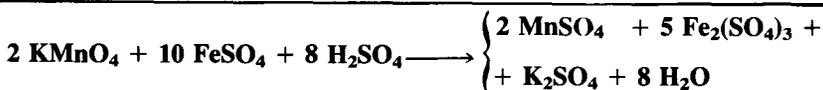
Semiecuación de reducción:



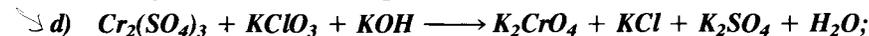
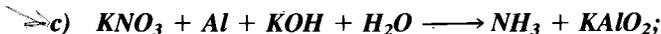
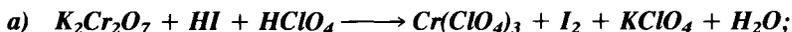
Ecuación iónica global:



Ecuación molecular:

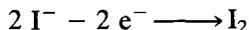


13.23. Ajustar las siguientes reacciones redox, utilizando el método del ion-electrón:

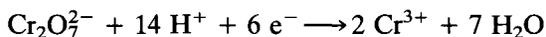


**Solución:**

a) Semiecuación de oxidación:



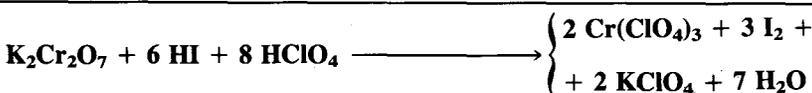
Semiecuación de reducción:



Ecuación iónica global:



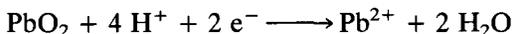
Ecuación molecular:



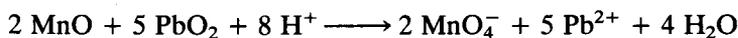
b) Semiecuación de oxidación:



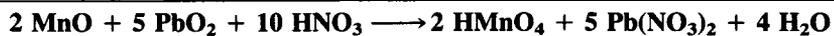
Semiecuación de reducción:



Ecuación iónica global:



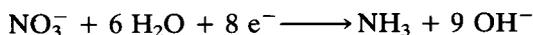
Ecuación molecular:



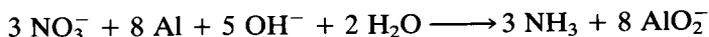
c) Semiecuación de oxidación:



Semiecuación de reducción:



Ecuación iónica global:



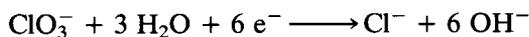
Ecuación molecular:



d) Semiecuación de oxidación:



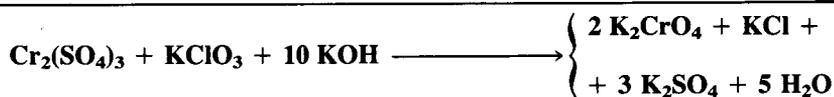
Semiecuación de reducción:



Ecuación iónica global:



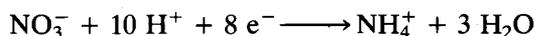
Ecuación molecular:



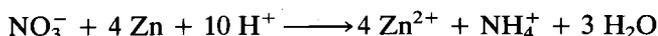
e) Semiecuación de oxidación:



Semiecuación de reducción:



Ecuación iónica global:



Ecuación molecular:

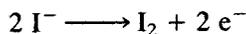


13.24. Ajustar las siguientes reacciones redox, utilizando el método del ion-electrón:

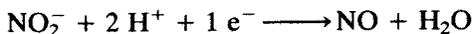
- a)  $\text{NO}_2^- + \text{I}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{NO} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;  
b)  $\text{NO}_2^- + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{NO}_3^- + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ ;  
c)  $\text{Cr}^{3+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$ ;  
d)  $\text{BiO}_3^- + \text{Mn}^{2+} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Bi}^{3+} + \text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ ;  
e)  $\text{Ce}^{4+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \longrightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{CO}_2$ .

**Solución:**

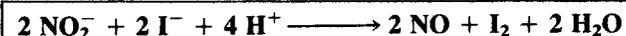
a) Semiecuación de oxidación:



Semiecuación de reducción:



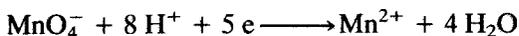
Ecuación iónica global:



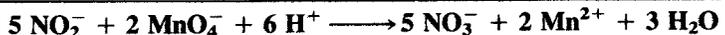
b) Semiecuación de oxidación:



Semiecuación de reducción:



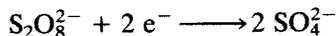
Ecuación iónica global:



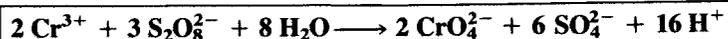
c) Semiecuación de oxidación:



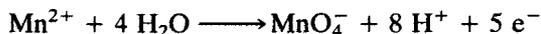
Semiecuación de reducción:



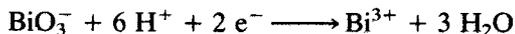
Ecuación iónica global:



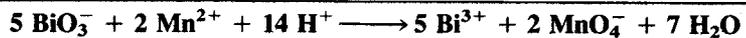
d) Semiecuación de oxidación:



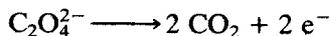
Semiecuación de reducción:



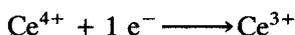
Ecuación iónica global:



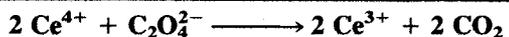
e) Semiecuación de oxidación:



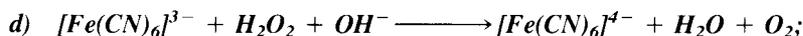
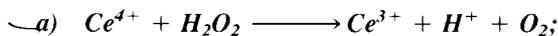
Semiecuación de reducción:



Ecuación iónica global:

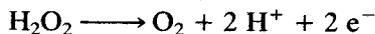


13.25. Ajustar las siguientes reacciones redox, utilizando el método del ion-electrón:

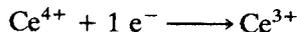


**Solución:**

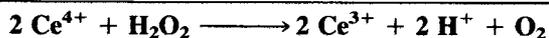
a) Semiecuación de oxidación:



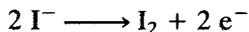
Semiecuación de reducción:



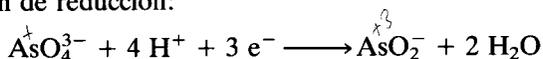
Ecuación iónica global:



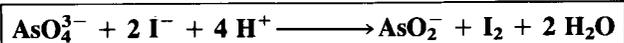
b) Semiecuación de oxidación:



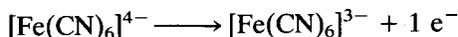
Semiecuación de reducción:



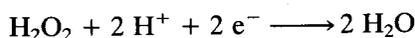
Ecuación iónica global:



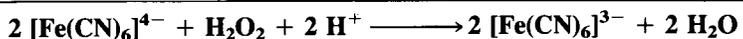
c) Semiecuación de oxidación:



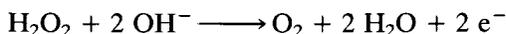
Semiecuación de reducción:



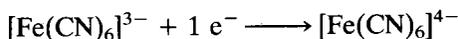
Ecuación iónica global:



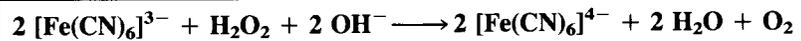
d) Semiecuación de oxidación:



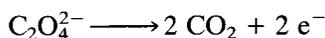
Semiecuación de reducción:



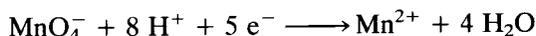
Ecuación iónica global:



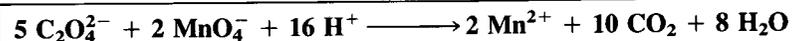
e) Semiecuación de oxidación:



Semiecuación de reducción:



Ecuación iónica global:



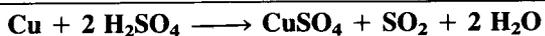
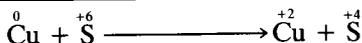
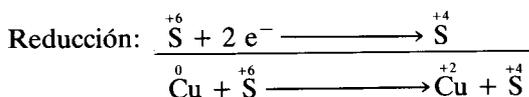
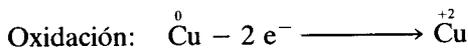
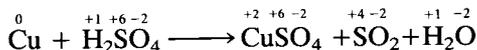
13.26. Ajustar, utilizando los dos métodos (el del número de oxidación y el del ion-electrón), las siguientes reacciones redox:



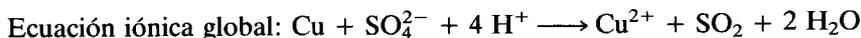
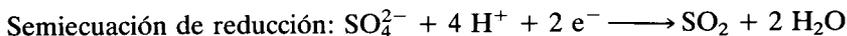
- c)  $\text{HgCl}_2 + \text{SnCl}_2 \longrightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{SnCl}_4$ ;  
 d)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \longrightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + \text{NaI}$ ;  
 e)  $\text{HNO}_3 + \text{I}_2 \longrightarrow \text{HIO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

**Solución:**

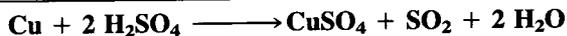
- a) • Por el método del número de oxidación:



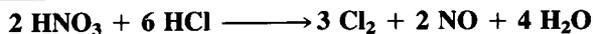
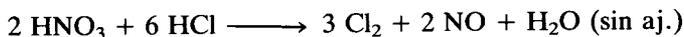
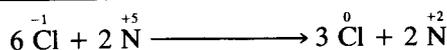
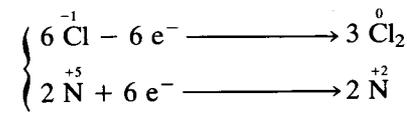
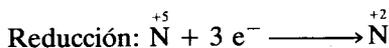
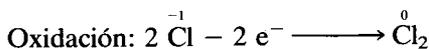
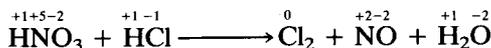
- Por el método del ion-electrón:



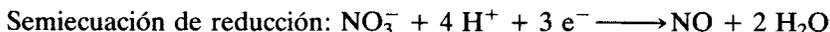
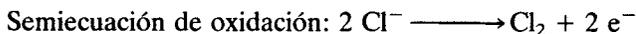
Ecuación molecular:



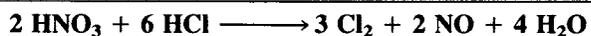
- b) • Por el método del número de oxidación:



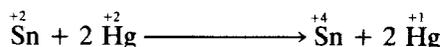
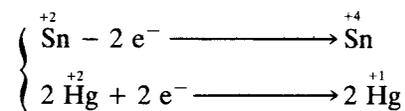
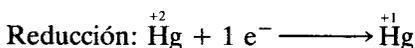
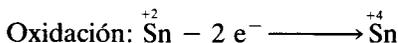
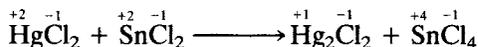
- Por el método del ion-electrón:



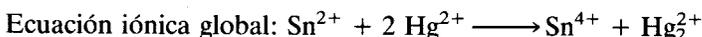
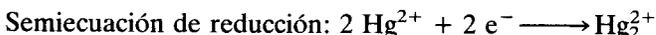
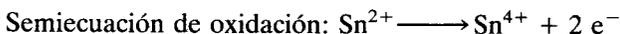
Ecuación molecular:



- c) • Por el método del número de oxidación:



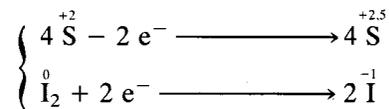
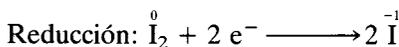
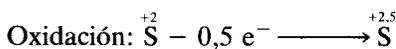
- Por el método del ion-electrón:

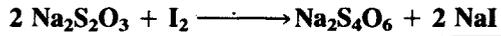


Ecuación molecular:

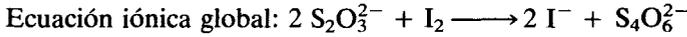
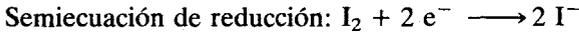
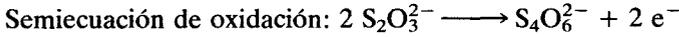


- d) • Por el método del número de oxidación:

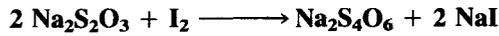




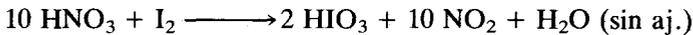
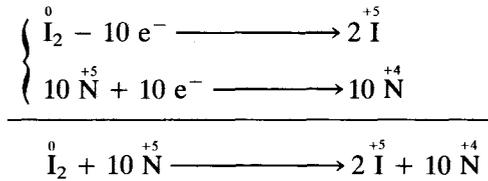
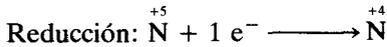
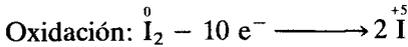
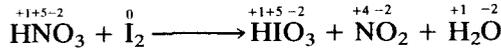
• Por el método del ion-electrón:



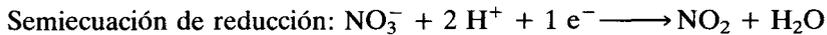
Ecuación molecular:



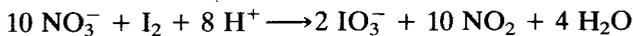
e) • Por el método del número de oxidación:



✓ • Por el método del ion-electrón:



Ecuación iónica global:



Ecuación molecular:

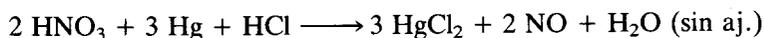
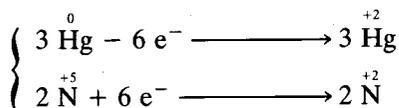
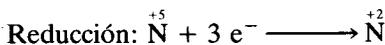
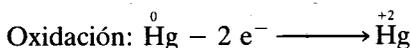
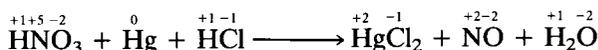


13.27. Ajustar, empleando los dos métodos, las reacciones redox siguientes:

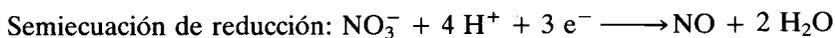
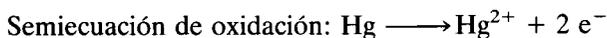
- a)  $\text{HNO}_3 + \text{Hg} + \text{HCl} \longrightarrow \text{HgCl}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ ;  
 b)  $\text{HNO}_3 + \text{PbS} \longrightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ ;  
 c)  $\text{HNO}_3 + \text{PbS} \longrightarrow \text{PbSO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;  
 d)  $\text{HNO}_3 + \text{P} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NO}$ ;  
 e)  $\text{As} + \text{KBrO} + \text{KOH} \longrightarrow \text{K}_3\text{AsO}_4 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$ .

Solución:

- a) • Por el método del número de oxidación:



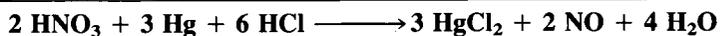
- Por el método del ion-electrón:



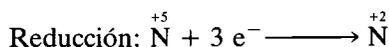
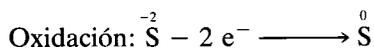
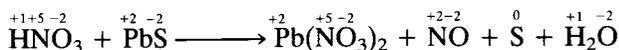
Ecuación iónica global:

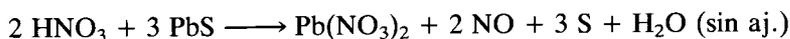
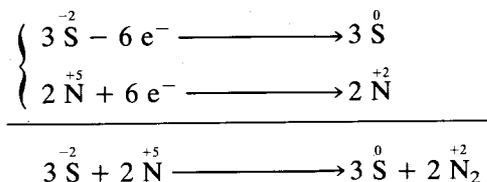


Ecuación molecular:

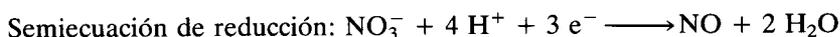


- b) • Por el método del número de oxidación:

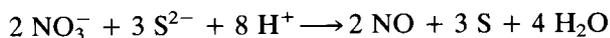




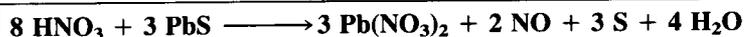
- Por el método del ion-electrón:



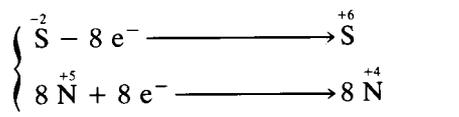
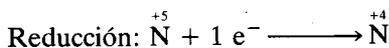
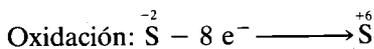
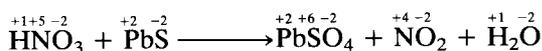
Ecuación iónica global:



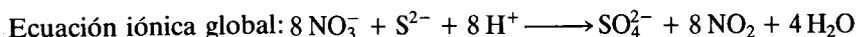
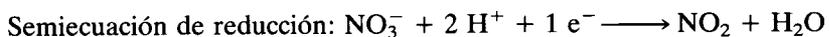
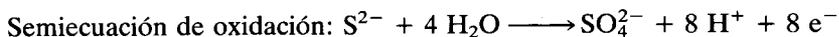
Ecuación molecular:



- c) • Por el método del número de oxidación:



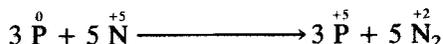
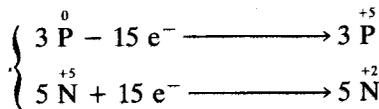
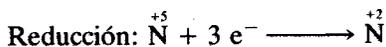
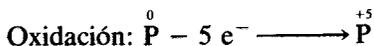
- Por el método del ion-electrón:



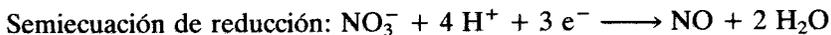
Ecuación molecular:



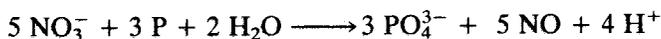
d) • Por el método del número de oxidación:



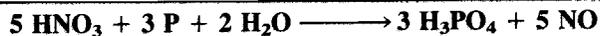
• Por el método del ion-electrón:



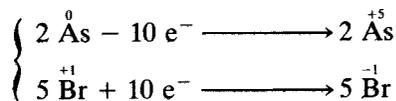
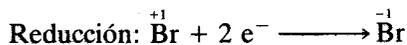
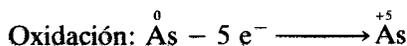
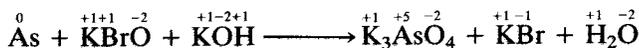
Ecuación iónica global:

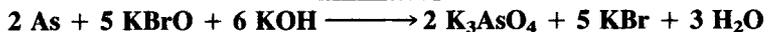
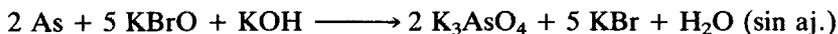


Ecuación molecular:

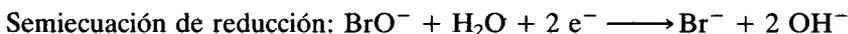
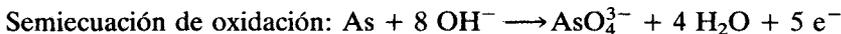


e) • Por el método del número de oxidación:

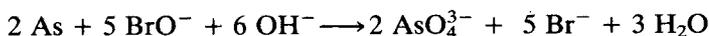




• Por el método del ion-electrón:



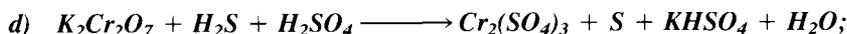
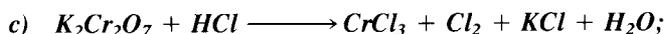
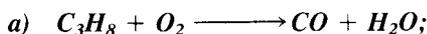
Ecuación iónica global:



Ecuación molecular:

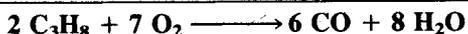
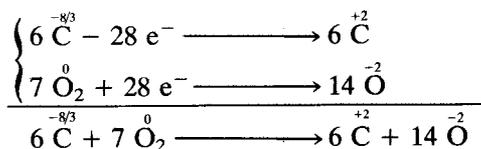
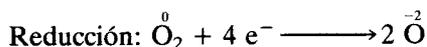
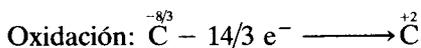


13.28. Ajustar, empleando los dos métodos, las siguientes reacciones redox:

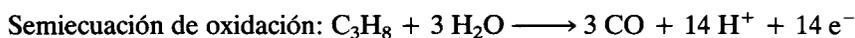


**Solución:**

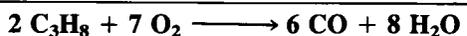
a) • Por el método del número de oxidación:



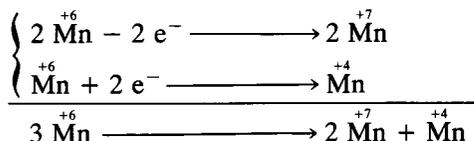
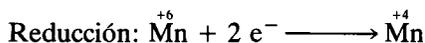
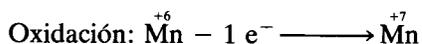
- Por el método del ion-electrón:



Ecuación molecular:



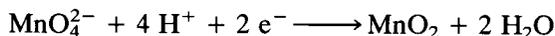
- b) • Por el método del número de oxidación:



- Por el método del ion-electrón:



Semiecuación de reducción:



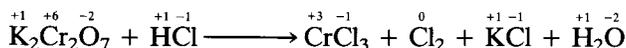
Ecuación iónica global:

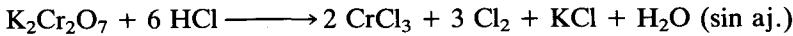
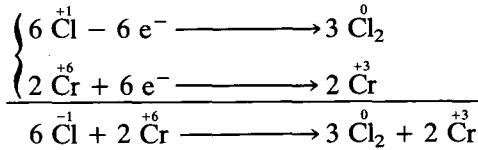
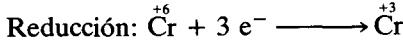
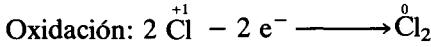


Ecuación molecular:



- c) • Por el método del número de oxidación:

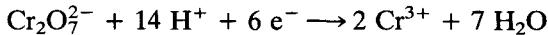




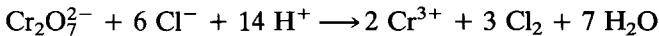
- Por el método del ion-electrón:



Semiecuación de reducción:



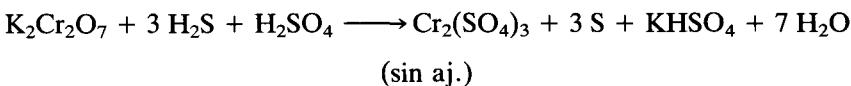
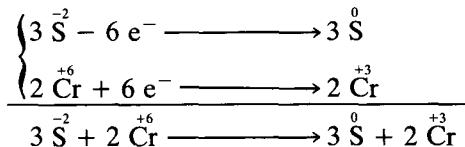
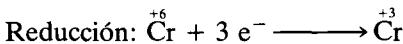
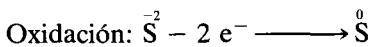
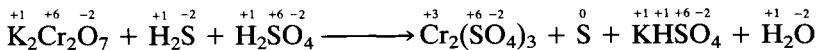
Ecuación iónica global:

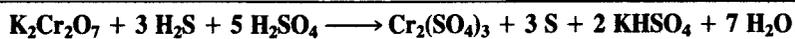


Ecuación molecular:



- d) • Por el método del número de oxidación:

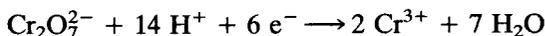




- Por el método del ion-electrón:



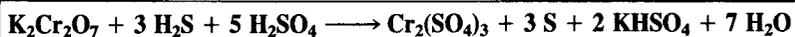
Semiecuaación de reducción:



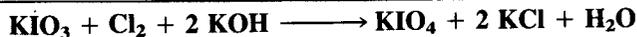
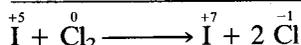
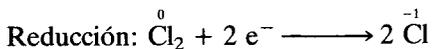
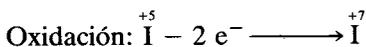
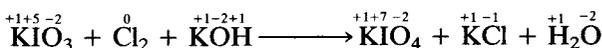
Ecuación iónica global:



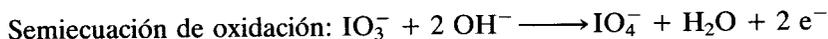
Ecuación molecular:



- e) • Por el método del número de oxidación:



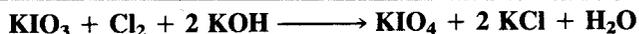
- Por el método del ion-electrón:



Ecuación iónica global:



Ecuación molecular:

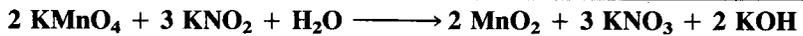
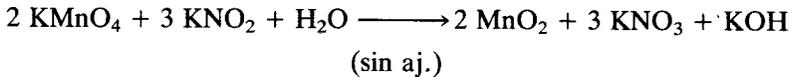
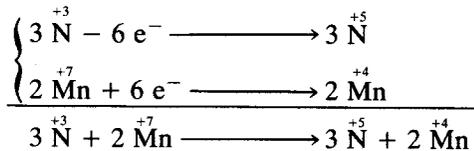
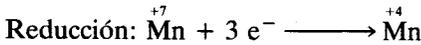
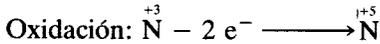
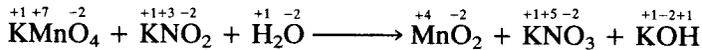


13.29. Ajustar, empleando los dos métodos, las ecuaciones redox siguientes:

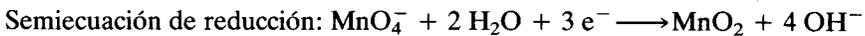
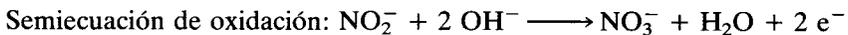
- a)  $KMnO_4 + KNO_2 + H_2O \longrightarrow MnO_2 + KNO_3 + KOH$ ;  
 b)  $HNO_3 + As \longrightarrow H_3AsO_4 + NO_2 + H_2O$ ;  
 c)  $NaClO + As + NaOH \longrightarrow Na_3AsO_4 + NaCl + H_2O$ ;  
 d)  $KNO_3 + MnO + KOH \longrightarrow K_2MnO_4 + KNO_2 + H_2O$ ;  
 e)  $Br_2 + Mn(OH)_2 + KOH \longrightarrow MnO_2 \cdot H_2O + KBr + H_2O$ .

**Solución:**

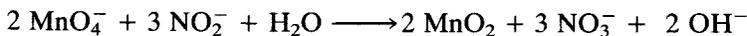
- a) • Por el método del número de oxidación:



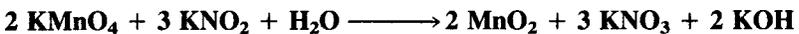
- Por el método del ion-electrón:



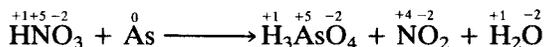
Ecuación iónica global:

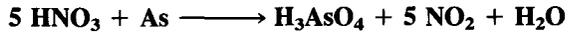
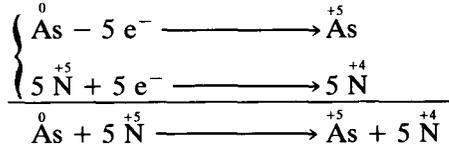
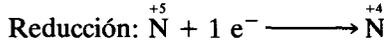
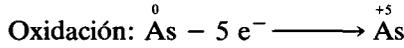


Ecuación molecular:

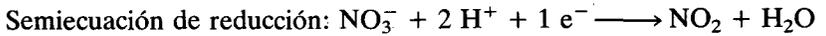
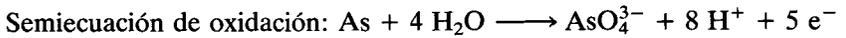


- b) • Por el método del número de oxidación:

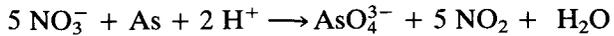




- Por el método del ion-electrón:



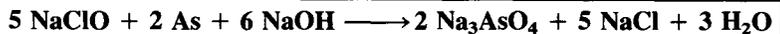
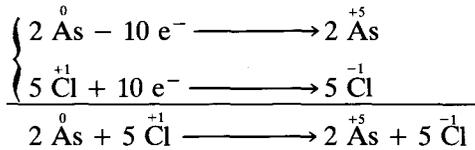
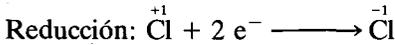
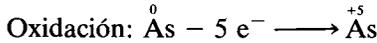
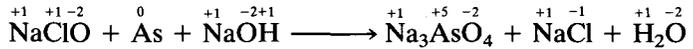
Ecuación iónica global:



Ecuación molecular:

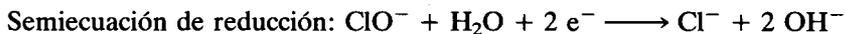


- c) • Por el método del número de oxidación:



- Por el método del ion-electrón:





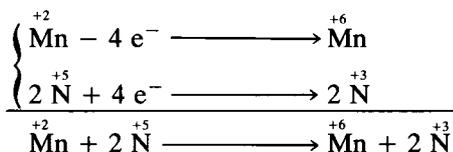
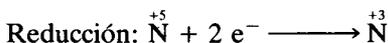
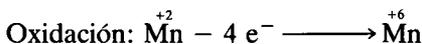
Ecuación iónica global:



Ecuación molecular:

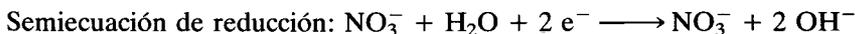


d) • Por el método del número de oxidación:



• Por el método del ion-electrón:

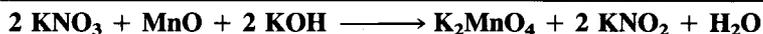
Semiecuación de oxidación:



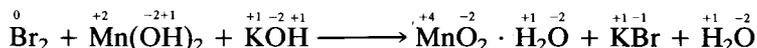
Ecuación iónica global:

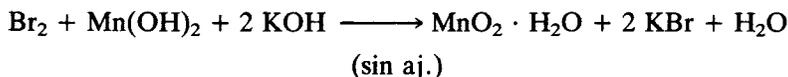
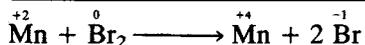
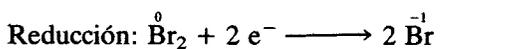
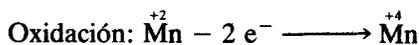


Ecuación molecular:



e) • Por el método del número de oxidación:



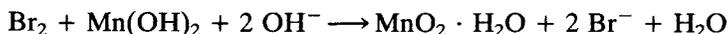


• Por el método del ion-electrón:

Semiecuación de oxidación:



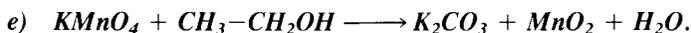
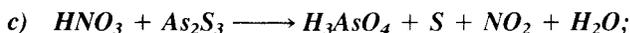
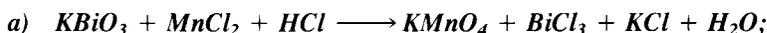
Ecuación iónica global:



Ecuación molecular:

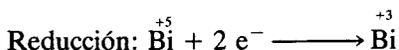
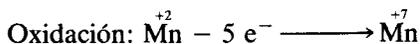


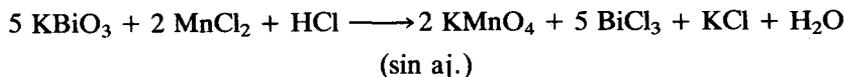
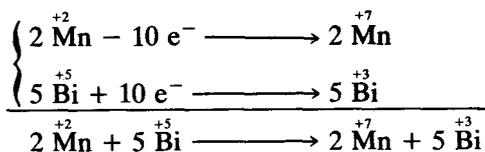
13.30. Ajustar, mediante los métodos de oxidación y del ion-electrón, las ecuaciones redox siguientes:



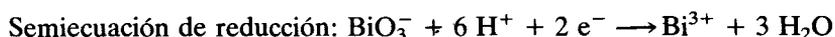
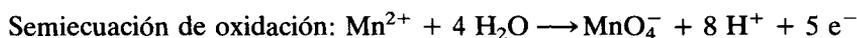
**Solución:**

a) • Por el método del número de oxidación:

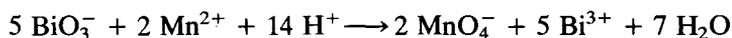




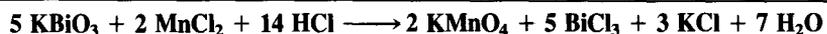
- Por el método del ion-electrón:



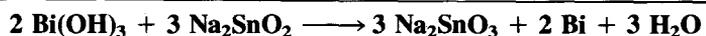
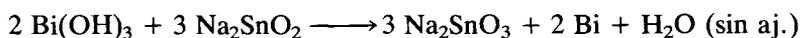
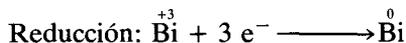
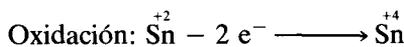
Ecuación iónica global:



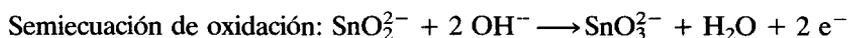
Ecuación molecular:



- b) • Por el método del número de oxidación:

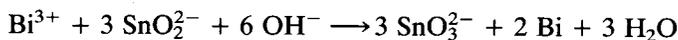


- Por el método del ion-electrón:

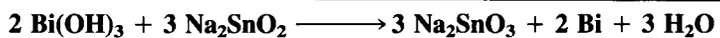




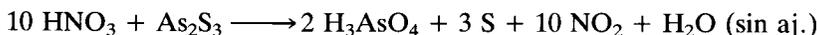
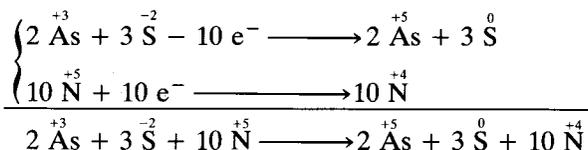
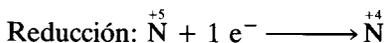
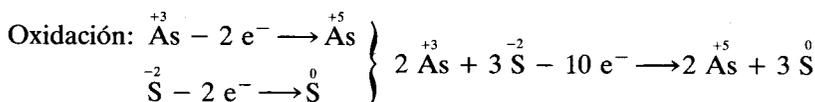
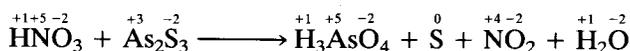
Ecuación iónica global:



Ecuación molecular:

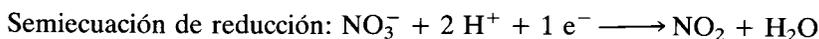


c) • Por el método del número de oxidación:



• Por el método del ion-electrón:

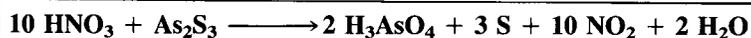
Semiecuación de oxidación:



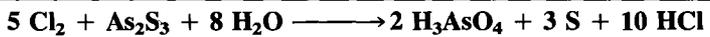
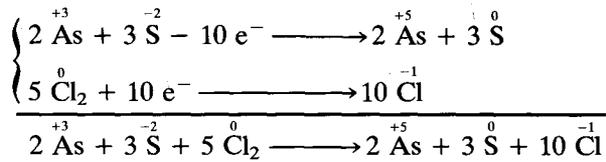
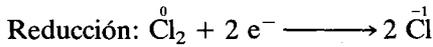
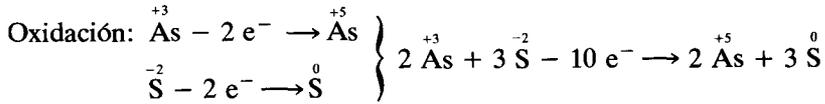
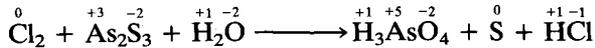
Ecuación iónica global:



Ecuación molecular:

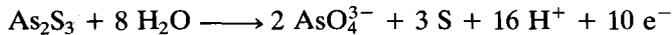


d) • Por el método del número de oxidación:



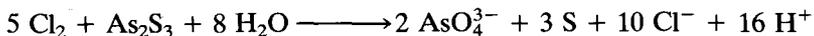
• Por el método del ion-electrón:

Semiecuación de oxidación:

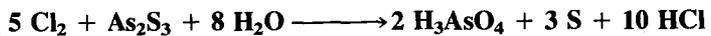


Semiecuación de reducción:  $\text{Cl}_2 + 2 e^- \longrightarrow 2 \text{Cl}^-$

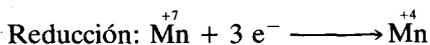
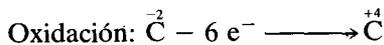
Ecuación iónica global:

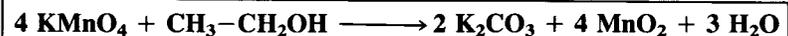
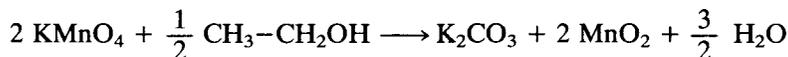
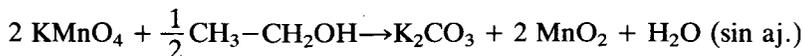
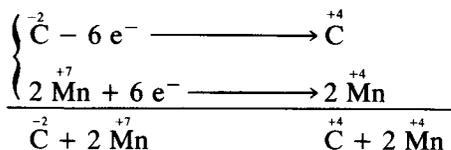


Ecuación molecular:



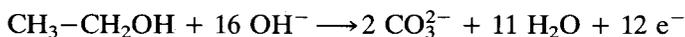
e) • Por el método del número de oxidación:



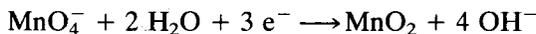


- Por el método del ion-electrón:

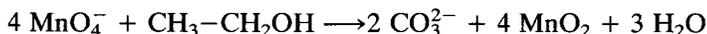
Semiecuación de oxidación:



Semiecuación de reducción:



Ecuación iónica global:



Ecuación molecular:



- 13.31. (\*) *Decir cuál de las siguientes sustancias no puede actuar como oxidante y por qué: Cl<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, Cu, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, HNO<sub>3</sub>.*

**Solución:** No podrá actuar como oxidante aquella sustancia que se encuentre en su estado de oxidación mínimo. Este es el caso del **Cu**.

- 13.32. *Hallar los pesos equivalentes redox de las siguientes sustancias:*

- dicloruro de estaño cuando se oxida a SnCl<sub>4</sub>;*
- permanganato de potasio actuando como oxidante en medio ácido;*
- permanganato de potasio actuando como oxidante en medio básico.*

**Solución:** El peso equivalente redox de una sustancia coincide numéricamente con el cociente que resulta de dividir su masa molecular, atómica o iónica, entre el número de electrones ganados o perdidos en el proceso. Por tanto:

- El peso equivalente de reducción del SnCl<sub>2</sub> cuando se oxida a SnCl<sub>4</sub> se halla dividiendo su masa molecular entre 2, puesto que en el proceso se ceden 2 electrones:

$$P_{\text{eq}(\text{SnCl}_2)} = \frac{M_{(\text{SnCl}_2)}}{2} = \frac{189,6}{2} = \boxed{94,8}$$

De ahí que: 1 eq-g de  $\text{SnCl}_2 = 94,8$  g.

- b) El peso equivalente del permanganato de potasio actuando como oxidante en medio ácido ( $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$ ) es igual a la quinta parte de su masa molecular:

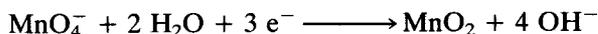
$$P_{\text{eq}(\text{KMnO}_4)} = \frac{M_{(\text{KMnO}_4)}}{5} = \frac{158,04}{5} = \boxed{31,6}$$

puesto que en este proceso cada molécula de permanganato de potasio capta 5 electrones.

- c) Si el  $\text{KMnO}_4$  actúa como oxidante en medio básico, su peso equivalente será:

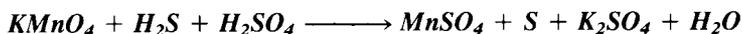
$$P_{\text{eq}(\text{KMnO}_4)} = \frac{M_{(\text{KMnO}_4)}}{3} = \frac{158,04}{3} = \boxed{52,68}$$

ya que en este caso el proceso que tiene lugar es:



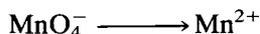
intercambiándose 3 electrones.

### 13.33. Ajustar por el método del ion-electrón la ecuación:

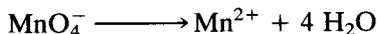


Indicar quién es el oxidante y quién el reductor y calcular el peso equivalente del oxidante.

**Solución:** El ion  $\text{MnO}_4^-$  en medio ácido se reduce a  $\text{Mn}^{2+}$ . Podemos escribir, en primer lugar:



Igualemos el oxígeno, añadiendo al miembro que menos oxígeno contenga (en este caso, el segundo) tantas moléculas de agua como átomos de ese elemento haya en exceso en el otro:

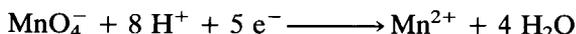


Tenemos ahora 8 átomos de hidrógeno en exceso en el segundo miembro, que igualaremos añadiéndolos en el otro en forma de iones  $\text{H}^+$ :



Nos falta ajustar esta semiecuación electrónicamente, de manera que haya el mismo número de cargas eléctricas en los dos miembros. Como la

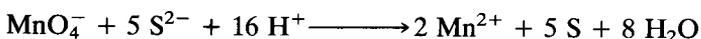
suma de las cargas de los iones en el primer miembro es +7 y la de los del segundo es +2, tendremos que añadir 5 electrones en el primer miembro, resultando finalmente:



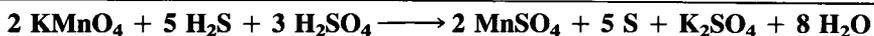
Haremos lo mismo con la semiecuación de oxidación:



En la semiecuación de reducción intervienen 5 electrones y en la de oxidación, 2. Como el número de electrones ha de ser el mismo en ambos procesos, multiplicaremos la primera ecuación por 2 y la segunda por 5, y tras sumarlas obtendremos:



Esta es la **ecuación iónica global** ajustada. Teniendo en cuenta las especies moleculares citadas en el enunciado, la **ecuación molecular** final ajustada será:



Del análisis de los anteriores procesos, se deduce que:

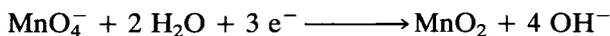
**El agente oxidante es el permanganato de potasio y el reductor el sulfuro de hidrógeno.**

El peso equivalente del oxidante es:

$$P_{\text{eq}(\text{KMnO}_4)} = \frac{M_{(\text{KMnO}_4)}}{5} = \frac{158,04}{5} = \boxed{31,6}$$

- 13.34. (\*) *Los iones permanganato reaccionan, en cuanto a oxidante, de manera distinta en medio ácido y en medio alcalino, pasando el manganeso, por la presencia de un reductor, a dos estados diferentes. ¿En qué relación están las normalidades de las soluciones ácida y alcalina de permanganato?*

**Solución:** Las semirreacciones correspondientes a la actuación del ion permanganato como oxidante en medio ácido y en medio alcalino son, respectivamente:



Sea una disolución de permanganato de molaridad M. Si actúa como oxidante en medio ácido, como al reducirse cada mol de permanganato capta 5 electrones, su normalidad será:

$$N_{\text{ácida}} = \frac{M}{5}$$

Por el contrario, si el medio es alcalino:

$$N_{\text{alcalina}} = \frac{M}{3}$$

Dividiendo miembro a miembro las dos expresiones anteriores, obtenemos:

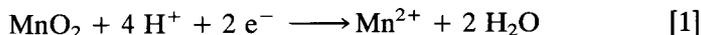
$$\frac{N_{\text{ácida}}}{N_{\text{alcalina}}} = \frac{3}{5}$$

13.35. (\*) *El dióxido de manganeso y el yoduro de potasio reaccionan, en presencia de ácido sulfúrico, para dar sulfato de manganeso (II), yodo, sulfato de potasio y agua.*

- Ajustar dicha reacción por el método del ion-electrón.*
- Determinar el peso equivalente del dióxido de manganeso y del yodo en esta reacción.*
- Calcular los gramos de yodo que se obtendrán como máximo, partiendo de 1 kg de pirolusita, cuya riqueza en dióxido de manganeso es del 80 %.*

**Solución:**

- El dióxido de manganeso se reduce a  $Mn^{2+}$ . La semirreacción de reducción, una vez ajustada atómica y electrónicamente, es:



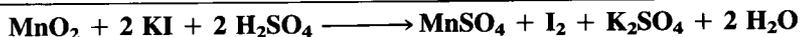
El yoduro de potasio se oxida a yodo. Formulemos y ajustemos la correspondiente semirreacción de oxidación:



Como el número de electrones que intervienen en ambas semirreacciones tiene que ser el mismo, si sumamos las ecuaciones [1] y [2], obtenemos la **ecuación iónica redox** ajustada:



La ecuación molecular será:



- En la ecuación [1] vemos que el  $MnO_2$ , al reducirse a  $Mn^{2+}$ , gana 2 electrones. Por lo tanto:

$$P_{\text{eq}(MnO_2)} = \frac{M_{(MnO_2)}}{2} = \frac{86,94}{2} = \boxed{43,47}$$

Por otra parte, de la ecuación [2] se deduce que:

$$P_{\text{eq}(\text{I}_2)} = \frac{M_{(\text{I}_2)}}{2} = \frac{253,80}{2} = \boxed{126,90}$$

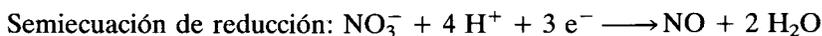
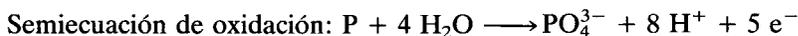
c)

$$m_{\text{I}_2} = 1 \text{ kg pirolusita} \cdot \frac{1 \text{ 000 g pirolusita}}{1 \text{ kg pirolusita}} \cdot \frac{80 \text{ g MnO}_2}{100 \text{ g pirolusita}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g MnO}_2}{43,47 \text{ g MnO}_2} \cdot \frac{1 \text{ eq-g I}_2}{1 \text{ eq-g MnO}_2} \cdot \frac{126,90 \text{ g I}_2}{1 \text{ eq-g I}_2} = \boxed{2 \text{ 335 g de I}_2}$$

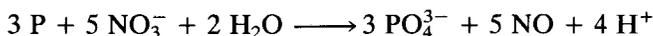
- 13.36. ¿Qué volumen de disolución 0,1 N de ácido nítrico se necesita teóricamente para oxidar de una forma total 5 gramos de fósforo, de acuerdo con la ecuación sin ajustar:



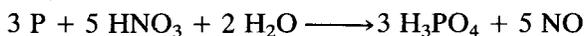
**Solución:** Ajustaremos, en primer lugar, la anterior reacción redox:



La ecuación iónica global ajustada será:



y la ecuación molecular, también ajustada:



Por consiguiente:

$$5 \text{ g P} \cdot \frac{1 \text{ mol P}}{31 \text{ g P}} \cdot \frac{5 \text{ eq-g P}}{1 \text{ mol P}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g HNO}_3}{1 \text{ eq-g P}} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{0,1 \text{ eq-g HNO}_3} = \boxed{8,06 \text{ litros de disolución}}$$

- 13.37. ¿Cuántos gramos de permanganato de potasio hay en 60 ml de una disolución 0,25 N como oxidante en medio alcalino?

**Solución:** Cuando el permanganato de potasio actúa como oxidante en medio alcalino intercambia 3 electrones, por lo que su valencia es 3. En consecuencia:

$$60 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1 \text{ 000 ml disolución}} \cdot \frac{0,25 \text{ eq-g KMnO}_4}{1 \text{ l disolución}}$$

$$\frac{1 \text{ mol KMnO}_4}{3 \text{ eq-g KMnO}_4} \cdot \frac{158 \text{ g KMnO}_4}{1 \text{ mol KMnO}_4} = \boxed{0,79 \text{ gramos de KMnO}_4}$$

13.38. El ion  $\text{Sn}^{2+}$  es oxidado a  $\text{Sn}^{4+}$  en medio ácido por las disoluciones de ion permanganato, pasando éste a ion  $\text{Mn}^{2+}$ .

- a) Calcular el peso equivalente del  $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en dicha reacción.  
 b) Hallar los gramos de dicha sal que habrá que disolver en agua para obtener  $750 \text{ cm}^3$  de disolución N/100.

**Solución:**

a)

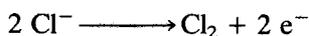
$$P_{\text{eq}(\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{M_{(\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})}}{2} = \frac{207,6}{2} = \boxed{103,8}$$

b)

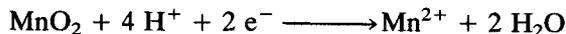
$$750 \text{ cm}^3 \text{ disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{0,01 \text{ eq-g SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{103,8 \text{ g SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ eq-g SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \boxed{0,78 \text{ g de SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}$$

13.39. Se obtiene cloro calentado una disolución concentrada de ácido clorhídrico con dióxido de manganeso. Ajustar la reacción y explicar qué elemento se oxida y cuál se reduce.

**Solución:** El ácido clorhídrico se oxida a cloro:



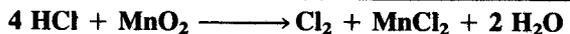
mientras que el dióxido de manganeso se reduce a sal de manganeso (II):



Por tanto, la ecuación iónica global representativa del proceso redox es:



y la ecuación molecular ajustada:



Del análisis del proceso anterior, se deduce que:

**Se oxida el cloro y se reduce el manganeso.**

- 13.40. (\*) *El cromato de potasio es una sal amarilla oxidante, ya que el cromo se encuentra en un alto estado de oxidación (+6). En presencia de un reductor adecuado y de ácido sulfúrico acuoso, aparece una coloración verde oscura, típica de los cationes  $Cr^{3+}$ . Determinar el equivalente químico del cromato de potasio cuando actúa frente a un reductor.*

**Solución:** Como el cromo experimenta un cambio en su número de oxidación de 3 unidades:

$$P_{eq(K_2CrO_4)} = \frac{M_{(K_2CrO_4)}}{3} = \frac{194,2}{3} = \boxed{64,73}$$

- 13.41. (\*) *La reacción entre el permanganato de potasio y el yoduro de potasio, en presencia de hidróxido de potasio acuoso, conduce a la formación de manganato de potasio ( $K_2MnO_4$ ), yodato de potasio y agua.*
- a) *Razona qué sustancia actúa como oxidante y cuál como reductor.*  
 b) *Determinar el peso equivalente del agente reductor.*

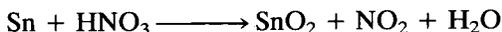
**Solución:**

- a) **El oxidante es el permanganato de potasio, que se reduce a manganato, y el reductor el yoduro de potasio, que se oxida a yodato.**
- b) El agente reductor, como acabamos de decir, es el yoduro de potasio. Su masa molecular es 166,0. Como en su proceso de oxidación a yodato cede 6 electrones, el peso equivalente del yoduro de potasio en esta reacción redox es:

$$P_{eq(KI)} = \frac{M_{(KI)}}{6} = \frac{166,0}{6} = \boxed{27,7}$$

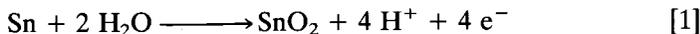
- 13.42. (\*) *Formular y ajustar la reacción de oxidación-reducción según la cual el estaño metálico reacciona con el ácido nítrico en disolución acuosa para dar dióxido de estaño, dióxido de nitrógeno y agua. ¿Cuál será la normalidad, en este caso, de una disolución de ácido nítrico 0,5 molar?*

**Solución:** La reacción, sin igualar, será la siguiente:

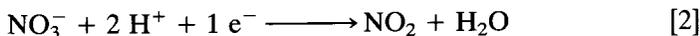


Ajustémosla, ahora, por el método del ion-electrón:

El estaño se oxida, en medio ácido, a dióxido de estaño:

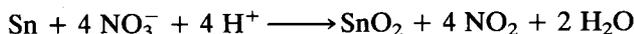


mientras que el ácido nítrico se reduce a dióxido de nitrógeno:

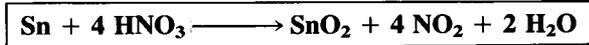


En la semirreacción de oxidación aparecen 4 electrones y en la de reducción solamente 1. Como sabemos, el número de electrones ha de ser el

mismo en ambas semirreacciones; por lo tanto, multiplicaremos la ecuación [2] por 4, y, tras sumar ambas, obtendremos la ecuación iónica global ajustada:



siendo la ecuación molecular:



La normalidad de la disolución de ácido nítrico será:

$$N = M \cdot 1 = 0,5 \text{ M} \cdot 1 = \boxed{0,5 \text{ N}}$$

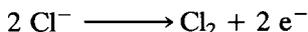
ya que en el proceso [2] se intercambia 1 electrón.

13.43. Cuando el ácido clorhídrico reacciona con el dicromato de potasio, se obtiene cloro molecular, cloruro de cromo (III), cloruro de potasio y agua.

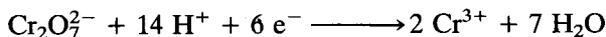
- Ajustar la reacción por el método del ion-electrón.
- Indicar quién se oxida y cuál es el agente oxidante.
- Hallar el peso equivalente del agente reductor.
- Hallar los gramos de dicromato de potasio que se necesitan para obtener 100 gramos de cloruro de potasio, si el rendimiento es del 50 %.

**Solución:**

- La oxidación del cloruro a cloro puede representarse mediante la semirreacción:



oxidación que se lleva a cabo por el dicromato de potasio, que se reduce a sal de cromo (III), de acuerdo con la semirreacción:



Sumando las dos ecuaciones, tras haber multiplicado la primera por 3, con objeto de igualar el número de electrones, resulta la ecuación iónica redox total:



Transformemos ahora la ecuación iónica en molecular:



- Se oxida parte del ácido clorhídrico, bajo la acción del agente oxidante, que es el dicromato de potasio.

c) El agente reductor es el ácido clorhídrico:

$$P_{\text{eq(HCl)}} = \frac{M_{\text{(HCl)}}}{1} = \frac{36,461}{1} = \boxed{36,461}$$

d)

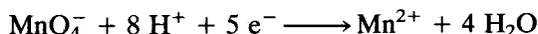
$$100 \text{ g KCl} \cdot \frac{1 \text{ mol KCl}}{74,555 \text{ g KCl}} \cdot \frac{1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{2 \text{ moles KCl}} \cdot \frac{294,2 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot \frac{100}{50} = \boxed{394,6 \text{ gramos de K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

13.44. *Ajustar la reacción:  $\text{HCl} + \text{KMnO}_4 \longrightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \dots$  y calcular el volumen de gas cloro, medido a 700 mm de Hg y a 25 °C, que se puede obtener a partir de 0,70 litros de una disolución 0,25 M de HCl al reaccionar con un exceso de  $\text{KMnO}_4$ .*

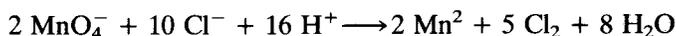
**Solución:**



Semiecuación de reducción:



Ecuación iónica global:



Ecuación molecular:



El número de moles de cloro que se obtienen es:

$$0,70 \text{ l disolución} \cdot \frac{0,25 \text{ moles HCl}}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{5 \text{ moles Cl}_2}{16 \text{ moles HCl}} = 0,0547 \text{ moles Cl}_2$$

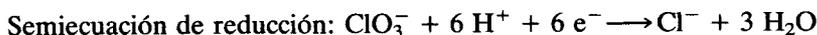
y el volumen que ocupan en las condiciones del problema:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,0547 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K}}{700 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}}} = \boxed{1,45 \text{ litros cloro}}$$

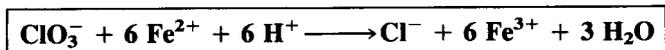
13.45. (\*) En una solución ácida, el clorato de potasio oxida al cloruro ferroso que pasa a cloruro férrico, quedando él reducido a cloruro de potasio más agua.

- Escribir y ajustar la correspondiente reacción iónica.
- Determinar el peso equivalente del clorato de potasio.
- Hallar la normalidad de una disolución 0,1 M de clorato de potasio.

**Solución:**



Ecuación iónica global:



b)

$$P_{\text{eq}(\text{KClO}_3)} = \frac{M_{(\text{KClO}_3)}}{6} = \frac{122,553}{6} = \boxed{20,426}$$

c)

$$N = \frac{0,1 \text{ moles KClO}_3}{\text{litro disolución}} \cdot \frac{6 \text{ eq-g KClO}_3}{1 \text{ mol KClO}_3} =$$

*N = 0,6*

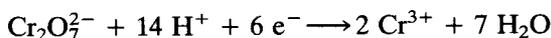
$$= 0,6 \frac{\text{eq-g KClO}_3}{\text{litro disolución}} = \boxed{0,6 \text{ N}}$$

13.46. El ion estannoso en disolución ácida puede reducir al ion dicromato hasta ion crómico, formándose en el proceso ion estánnico. Formular y ajustar la reacción iónica completa y calcular los moles de ion dicromato que podrán ser reducidos por medio mol de ion estannoso, supuesta la reacción total.

**Solución:**



Semirreacción de reducción:



Ecuación iónica global:



$$\frac{1}{2} \text{ moles Sn}^{2+} \cdot \frac{2 \text{ eq-g Sn}^{2+}}{1 \text{ mol Sn}^{2+}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{1 \text{ eq-g Sn}^{2+}} \cdot$$

$$\cdot \frac{1 \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{6 \text{ eq-g Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \boxed{\frac{1}{6} \text{ moles de Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$$

13.47. (\*) *El ácido sulfúrico concentrado reacciona con el bromuro de potasio para dar sulfato de potasio, bromo molecular, dióxido de azufre y agua.*

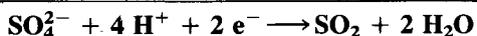
- Formular y ajustar las semirreacciones iónicas correspondientes y la reacción global completa.*
- Determinar el peso equivalente del agente oxidante.*
- Hallar los  $\text{cm}^3$  de bromo que se obtendrán al tratar 50 gramos de bromuro de potasio con ácido sulfúrico en exceso (la densidad del bromo a temperatura ordinaria es  $2,9 \text{ g/cm}^3$ ).*

**Solución:**

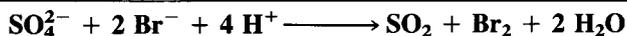
- a) Semiecuación de oxidación:



Semiecuación de reducción:



Reacción iónica global:



Reacción global completa:



- b) El agente oxidante es el ácido sulfúrico:

$$P_{\text{eq}(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{M_{(\text{H}_2\text{SO}_4)}}{2} = \frac{98,080}{2} = \boxed{49,040}$$

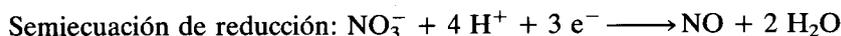
$$\begin{aligned} \text{c) } 50 \text{ g KBr} \cdot \frac{1 \text{ mol KBr}}{119,01 \text{ g KBr}} \cdot \frac{1 \text{ mol Br}_2}{2 \text{ moles KBr}} \cdot \frac{159,818 \text{ g Br}_2}{1 \text{ mol Br}_2} \cdot \\ \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ Br}_2}{2,9 \text{ g Br}_2} = \boxed{11,58 \text{ cm}^3 \text{ de Br}_2} \end{aligned}$$

13.48. *Al reaccionar el estaño con ácido nítrico, el estaño se oxida a  $\text{SnO}_2$  y se desprende  $\text{NO}$ .*

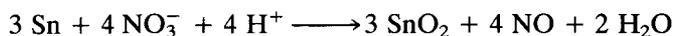
- Escribir la ecuación ajustada de esta reacción.*
- Si el estaño forma parte de una aleación, y de 1 kg de la misma se obtienen  $0,382 \text{ kg}$  de  $\text{SnO}_2$ , hallar el porcentaje de estaño en la aleación.*

**Solución:**

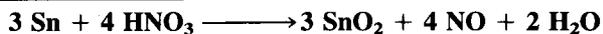
- a) Semiecuación de oxidación:  $\text{Sn} + 2 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SnO}_2 + 4 \text{ H}^+ + 4 \text{ e}^-$



Ecuación iónica global:



Ecuación molecular:



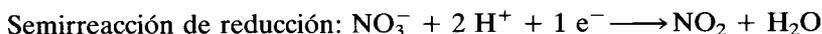
b)

$$\frac{382 \text{ g SnO}_2}{1 \text{ kg aleación}} \cdot \frac{1 \text{ mol SnO}_2}{150,69 \text{ g SnO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol Sn}}{1 \text{ mol SnO}_2} \cdot \frac{118,69 \text{ g Sn}}{1 \text{ mol Sn}} \cdot \frac{1 \text{ kg Sn}}{1000 \text{ g Sn}} \cdot 100 = \boxed{30,1 \% \text{ de Sn}}$$

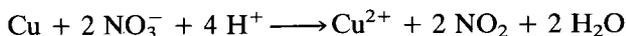
13.49. (\*) 100 g de una aleación contiene 85 g de cobre y 15 g de oro. Para recuperar el oro, se disuelve el cobre por tratamiento de la aleación con ácido nítrico, formándose nitrato de cobre (II) y óxido de nitrógeno (IV). Calcular:

- El peso de nitrato de cobre (II) que se forma.
- El volumen mínimo de disolución de ácido nítrico 5,0 M que se necesita para disolver todo el cobre.
- El volumen de óxido de nitrógeno (IV) (medido a 30 °C y 1 atm de presión) que se desprende al disolver todo el cobre.

**Solución:** En primer lugar, escribiremos, ajustada, la reacción redox que tiene lugar entre el ácido nítrico y el cobre:



Ecuación iónica global:



Ecuación molecular:



a)

$$100 \text{ g aleación} \cdot \frac{85 \text{ g Cu}}{100 \text{ g aleación}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,5 \text{ g Cu}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu(NO}_3)_2}{1 \text{ mol Cu}} \cdot \frac{187,5 \text{ g Cu(NO}_3)_2}{1 \text{ mol Cu(NO}_3)_2} = \boxed{250,98 \text{ g Cu(NO}_3)_2}$$

b)

$$100 \text{ g aleación} \cdot \frac{85 \text{ g Cu}}{100 \text{ g aleación}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,5 \text{ g Cu}} \cdot \frac{4 \text{ moles HNO}_3}{1 \text{ mol Cu}} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{5,0 \text{ moles HNO}_3} = \boxed{1,07 \text{ l disolución HNO}_3}$$

c) El número de moles de  $\text{NO}_2$  que se obtienen es:

$$100 \text{ g aleación} \cdot \frac{85 \text{ g Cu}}{100 \text{ g aleación}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,5 \text{ g Cu}} \cdot \frac{2 \text{ moles NO}_2}{1 \text{ mol Cu}} =$$

$$= 2,677 \text{ moles de NO}_2$$

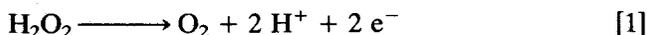
y el volumen que ocupan en las condiciones del problema:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{2,677 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 303 \text{ K}}{1 \text{ atm}} =$$

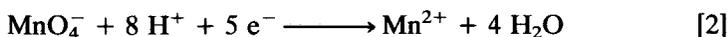
$$= \boxed{66,52 \text{ l de NO}_2}$$

13.50. (\*) *El permanganato de potasio oxida al agua oxigenada en medio ácido, transformándose en sal manganosa y desprendiendo oxígeno. ¿Qué cantidad de permanganato de potasio, en gramos, será necesaria para oxidar 40 gramos de agua oxigenada del 3 %?*

**Solución:** La semirreacción correspondiente a la oxidación del agua oxigenada en medio ácido es:



y la de reducción del permanganato:



Si multiplicamos la ecuación [1] por 5 y la [2] por 2, y sumamos, obtenemos la ecuación iónica global:



Como en esta reacción el peso equivalente del permanganato de potasio es:

$$P_{\text{eq}(\text{KMnO}_4)} = \frac{M_{(\text{KMnO}_4)}}{5} = \frac{158,04}{5} = 31,6$$

y el del agua oxigenada:

$$P_{\text{eq}(\text{H}_2\text{O}_2)} = \frac{M_{(\text{H}_2\text{O}_2)}}{2} = \frac{34,016}{2} = 17,008$$

la cantidad de permanganato de potasio que se necesita será:

$$40 \text{ g agua oxigenada} \cdot \frac{3 \text{ g H}_2\text{O}_2}{100 \text{ g agua oxigenada}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g H}_2\text{O}_2}{17,008 \text{ g H}_2\text{O}_2} \cdot$$

$$\cdot \frac{1 \text{ eq-g KMnO}_4}{1 \text{ eq-g H}_2\text{O}_2} \cdot \frac{31,6 \text{ g KMnO}_4}{1 \text{ eq-g KMnO}_4} = \boxed{2,23 \text{ gramos de KMnO}_4}$$

- 13.51. (\*) Una muestra de hierro de 0,3345 gramos se disuelve en ácido, se reduce a sal de hierro (II) y después se valora con permanganato de potasio 0,1036 N, consumiéndose 41,22 cm<sup>3</sup> de este último. Calcular la riqueza en hierro de la muestra original.

**Solución:** En la valoración se consumen:

$$41,22 \text{ cm}^3 \text{ disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1\,000 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{0,1036 \text{ eq-g KMnO}_4}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g Fe}^{2+}}{1 \text{ eq-g KMnO}_4} = 4,27 \cdot 10^{-3} \text{ eq-g de hierro (II)}$$

El peso equivalente del hierro (II) es:

$$P_{\text{eq(Fe}^{2+})} = \frac{A_{(\text{Fe}^{2+})}}{1} = \frac{55,847}{1} = 55,847$$

Por tanto, la riqueza en hierro de la muestra original será:

$$\% \text{ Fe} = \frac{4,27 \cdot 10^{-3} \text{ eq-g Fe}}{0,3345 \text{ g muestra}} \cdot \frac{55,847 \text{ g Fe}}{1 \text{ eq-g Fe}} \cdot 100 = \boxed{71,3 \% \text{ de Fe}}$$

- 13.52. ¿Qué cantidad de permanganato de potasio (para emplearlo como oxidante en medio ácido) se necesita para preparar 1 litro de disolución 0,1N? Con esta disolución valoramos otra que contiene 0,023 g de etanol (éste se oxida a ácido acético). ¿Qué volumen de la disolución de permanganato gastamos?

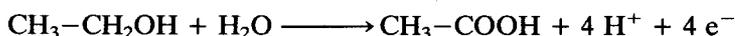
**Solución:** El peso equivalente del permanganato de potasio cuando actúa como oxidante en medio ácido es:

$$P_{\text{eq(KMnO}_4)} = \frac{M_{(\text{KMnO}_4)}}{5} = \frac{158,04}{5} = 31,6$$

Por tanto, la cantidad de permanganato de potasio que se necesita para preparar 1 litro de disolución 0,1 N es:

$$1 \text{ l disolución} \cdot \frac{0,1 \text{ eq-g KMnO}_4}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{31,6 \text{ g KMnO}_4}{1 \text{ eq-g KMnO}_4} = \boxed{3,16 \text{ g de KMnO}_4}$$

En el proceso de oxidación del etanol a ácido acético, cada molécula del primero pierde 4 electrones:



Por ello, el peso equivalente del etanol será:

$$P_{\text{eq(CH}_3\text{-CH}_2\text{OH)}} = \frac{M_{(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH)}}}{4} = \frac{46}{4} = 11,5$$

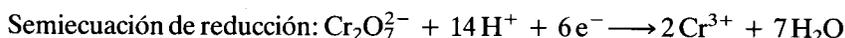
En consecuencia:

$$0,023 \text{ g CH}_3\text{-CH}_2\text{OH} \cdot \frac{1 \text{ eq-g CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}{11,5 \text{ g CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g KMnO}_4}{1 \text{ eq-g CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{0,1 \text{ eq-g KMnO}_4} \cdot \frac{1 \text{ 000 cm}^3 \text{ disolución}}{1 \text{ l disolución}} = \boxed{20 \text{ cm}^3 \text{ disolución KMnO}_4}$$

13.53. Para determinar la cantidad de cromo que contiene cierto mineral, se transforma el cromo en dicromato de sodio, y se forma una disolución que se valora, una vez acidulada, con una disolución de sulfato de hierro (II).

- Escribir la ecuación redox correspondiente y ajustarla [los productos formados son sulfato de hierro (III), sulfato de cromo (III), sulfato de sodio y agua].
- ¿Cuántos gramos de sulfato de hierro (II) heptahidrato se necesitan para preparar 1 litro de disolución 0,4 N?
- Se ensayó una muestra de 1,5 gramos y en la valoración se gastaron 50 cm<sup>3</sup> de disolución 0,4 N de sulfato de hierro (II). ¿Qué tanto por ciento de cromo en peso contiene el mineral?

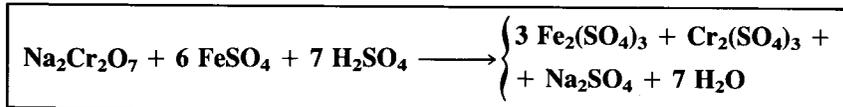
**Solución:**



Ecuación iónica global:



Ecuación molecular:



- b) Como en esta reacción redox el sulfato de hierro (II) heptahidrato se oxida a sulfato de hierro (III), su peso equivalente será:

$$P_{\text{eq}(\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O})} = \frac{M_{(\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O})}}{1} = \frac{277,9}{1} = 277,9$$

Por tanto, para preparar 1 litro de disolución 0,4 N se necesitan:

$$1 \text{ l disolución} \cdot \frac{0,4 \text{ eq-g FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{277,9 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}}{1 \text{ eq-g FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}} = \boxed{111,2 \text{ gramos de FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}}$$

c) Para valorar la muestra se emplearon:

$$50 \text{ cm}^3 \text{ disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{0,4 \text{ eq-g FeSO}_4}{1 \text{ l disolución}} =$$

$$= 2 \cdot 10^{-2} \text{ eq-g de FeSO}_4.$$

correspondientes a  $2 \cdot 10^{-2}$  eq-g de  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Por tanto, el porcentaje de cromo que contiene el mineral será:

$$\% \text{ Cr} = \frac{2 \cdot 10^{-2} \text{ eq-g Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{1,5 \text{ g mineral}} \cdot \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{6 \text{ eq-g Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot$$

$$\cdot \frac{2 \text{ moles Cr}}{1 \text{ mol Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot \frac{52 \text{ g Cr}}{1 \text{ mol Cr}} \cdot 100 = \boxed{23,11 \% \text{ de Cr}}$$

13.54. *Con objeto de averiguar la concentración de una disolución acuosa de yodo, se prepara una disolución 0,01 molar de hidrogenosulfito de sodio. Al tomar 50 ml de la disolución de yodo, se comprueba experimentalmente que el punto final de la reacción (usando como indicador engrudo de almidón) se consigue con 24,6 ml de aquella disolución de hidrogenosulfito de sodio. Determinar la concentración de  $\text{I}_2$ , expresada en g/l de disolución.*

**Solución:** El número de equivalentes-gramo de hidrogenosulfito de sodio existentes en los 24,6 ml de disolución es:

$$24,6 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{0,01 \text{ moles NaHSO}_3}{1 \text{ l disolución}} \cdot$$

$$\cdot \frac{2 \text{ eq-g NaHSO}_3}{1 \text{ mol NaHSO}_3} = 4,92 \cdot 10^{-4} \text{ eq-g de NaHSO}_3$$

Por lo tanto, para valorar esta disolución se precisan  $4,92 \cdot 10^{-4}$  eq-g de yodo, cuya concentración en la disolución será:

$$\frac{4,92 \cdot 10^{-4} \text{ eq-g I}_2}{50 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{126,90 \text{ g I}_2}{1 \text{ eq-g I}_2} \cdot \frac{1000 \text{ ml disolución}}{1 \text{ l disolución}} = \boxed{1,25 \text{ g I}_2/\text{l}}$$

13.55. *Para valorar el permanganato (color rosado) en medio ácido se suele emplear una disolución de ácido oxálico,  $\text{HOOC}-\text{COOH}$ , que lo reduce a sal de  $\text{Mn}^{2+}$  (incolora), desprendiéndose dióxido de carbono. Calcular la normalidad de una disolución de permanganato de potasio, tal que:*

- Para reducir 20 ml de dicha disolución se necesitaron 10 ml de disolución de ácido oxálico dihidratado.*
- En la neutralización de la anterior disolución ácida se gastaron 5 ml de disolución 0,6 N de NaOH.*

**Solución:** Calcularemos, en primer lugar, fijándonos en el apartado b), la normalidad como ácido de la disolución de ácido oxálico, basándonos, para ello, en la conocida fórmula de la neutralización:

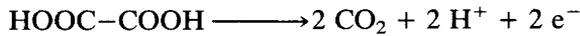
$$V_a \cdot N_a = V_b \cdot N_b$$

$$N_a = \frac{V_b \cdot N_b}{V_a} = \frac{5 \text{ ml} \cdot 0,6 \text{ N}}{10 \text{ ml}} = 0,3 \text{ N}$$

Como el ácido es diprótico, la molaridad de la disolución será:

$$\begin{aligned} M &= 0,3 \frac{\text{eq-g HOOC-COOH}}{1 \text{ disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HOOC-COOH}}{2 \text{ eq-g HOOC-COOH}} = \\ &= 0,15 \frac{\text{moles HOOC-COOH}}{1 \text{ disolución}} = 0,15 \text{ M} \end{aligned}$$

Al actuar como reductor, el ácido oxálico se oxida a dióxido de carbono:



Por tanto, su normalidad como agente reductor será:

$$\begin{aligned} N_{\text{red}} &= 0,15 \frac{\text{moles HOOC-COOH}}{1 \text{ disolución}} \cdot \frac{2 \text{ eq-g HOOC-COOH}}{1 \text{ mol HOOC-COOH}} = \\ &= 0,3 \frac{\text{eq-g HOOC-COOH}}{1 \text{ disolución}} = 0,3 \text{ N} \end{aligned}$$

Por consiguiente, y de acuerdo con a):

$$N_{(\text{KMnO}_4)} = N_{\text{ox}} = \frac{V_{\text{red}} \cdot N_{\text{red}}}{V_{\text{ox}}} = \frac{10 \text{ ml} \cdot 0,3 \text{ N}}{20 \text{ ml}} = \boxed{0,15 \text{ N}}$$

- 13.56. Una disolución de permanganato de potasio contiene 15,76 gramos de reactivo por litro. ¿Qué volumen de la misma se consumirá en la oxidación de 5,2 gramos de sulfato de hierro (II) heptahidrato a sal de hierro (III) en medio ácido?

**Solución:** Los pesos equivalentes del sulfato de hierro (II) heptahidrato y del permanganato de potasio en medio ácido son, respectivamente:

$$P_{\text{eq}(\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O})} = \frac{M_{(\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O})}}{1} = \frac{277,9}{1} = 277,9$$

$$P_{\text{eq}(\text{KMnO}_4)} = \frac{M_{(\text{KMnO}_4)}}{5} = \frac{158,04}{5} = 31,6$$

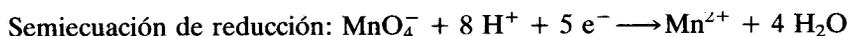
Por tanto:

$$5,2 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ eq-g FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}}{277,9 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}}$$

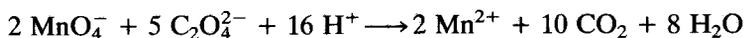
$$\begin{aligned}
 & \cdot \frac{1 \text{ eq-g KMnO}_4}{1 \text{ eq-g FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}} \cdot \frac{31,6 \text{ g KMnO}_4}{1 \text{ eq-g KMnO}_4} \cdot \\
 & \cdot \frac{1 \text{ l disolución KMnO}_4}{15,76 \text{ g KMnO}_4} \cdot \frac{1 \text{ 000 cm}^3 \text{ disolución}}{1 \text{ l disolución}} = \\
 & = \boxed{37,5 \text{ cm}^3 \text{ disolución de KMnO}_4}
 \end{aligned}$$

- 13.57. *El permanganato de potasio oxida al oxalato de sodio (NaOOC-COONa) en presencia de ácido sulfúrico diluido, desprendiéndose dióxido de carbono y formándose sulfato de manganeso (II). Ajustar la reacción. Se valoran 25 cm<sup>3</sup> de una disolución de oxalato de sodio con otra disolución de permanganato de potasio 0,100 N, consumiéndose 41,2 cm<sup>3</sup> de este último. Calcular la normalidad de la disolución de oxalato.*

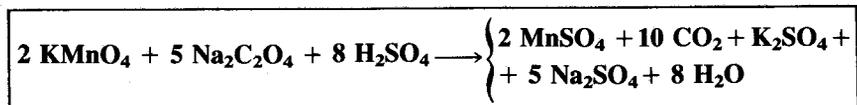
**Solución:**



Ecuación iónica global:



Ecuación molecular:

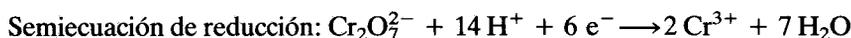


La normalidad de la disolución de oxalato será:

$$N_{\text{red}} = \frac{V_{\text{ox}} \cdot N_{\text{ox}}}{V_{\text{red}}} = \frac{41,2 \text{ cm}^3 \cdot 0,100 \text{ N}}{25 \text{ cm}^3} = \boxed{0,1648 \text{ N}}$$

- 13.58. (\*) *A partir del cromo presente en 1,20 gramos de un compuesto desconocido se preparan 250 cm<sup>3</sup> de disolución de Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>. Para conocer la concentración de ion Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> en dicha disolución, se toman 25 cm<sup>3</sup> de una disolución 0,1 M de Fe<sup>2+</sup> y se añade lentamente la disolución de Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, necesitándose 27,40 cm<sup>3</sup> de esta última para oxidar todo el Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup>. Sabiendo que la reacción tiene lugar en medio ácido y que el ion Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> se reduce a ion Cr<sup>3+</sup>, calcular el % de Cr presente en el compuesto desconocido.*

**Solución:** Ajustaremos, en primer lugar, la reacción redox que tiene lugar entre los iones Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> y Fe<sup>2+</sup>.



Ecuación iónica global:



Para valorar la disolución de dicromato se utilizaron:

$$25 \text{ cm}^3 \text{ disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{0,1 \text{ moles Fe}^{2+}}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g Fe}^{2+}}{1 \text{ mol Fe}^{2+}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ eq-g de Fe}^{2+},$$

que corresponden a  $2,5 \cdot 10^{-3}$  eq-g de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

Por consiguiente, la normalidad de la disolución de dicromato será:

$$N = \frac{2,5 \cdot 10^{-3} \text{ eq-g Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{27,40 \cdot 10^{-3} \text{ l disolución}} = 0,09124 \frac{\text{eq-g Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{l disolución}}$$

y el número de equivalentes-gramo de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  contenidos en los  $250 \text{ cm}^3$  de disolución:

$$0,09124 \frac{\text{eq-g Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{l disolución}} \cdot 250 \text{ cm}^3 \text{ disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} = 0,02281 \text{ eq-g Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

Calculemos, ahora, el tanto por ciento de cromo presente en el compuesto:

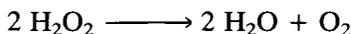
$$\% \text{ Cr} = \frac{0,02281 \text{ eq-g Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{1,2 \text{ g compuesto}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{6 \text{ eq-g Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot \frac{2 \text{ moles Cr}}{1 \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot \frac{52 \text{ g Cr}}{1 \text{ mol Cr}} \cdot 100 = \boxed{32,95 \% \text{ de Cr}}$$

13.59. Se tiene una disolución de agua oxigenada 2 N.

- Calcular la concentración de dicha disolución «en volúmenes».
- Calcular los  $\text{cm}^3$  de esa disolución de agua oxigenada que fueron necesarios para oxidar una disolución de yoduro de potasio, de forma que el yodo liberado por oxidación gastó, en su valoración con tiosulfato,  $75 \text{ cm}^3$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,2 N.
- Calcular los gramos de catión  $\text{Fe}^{2+}$  que se pueden oxidar con el volumen de disolución de agua oxigenada del apartado anterior.

**Solución:**

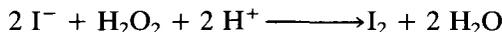
- El agua oxigenada,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , se descompone de acuerdo con la ecuación:



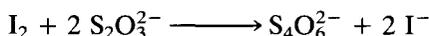
Es frecuente expresar la concentración de las disoluciones de agua oxigenada **en volúmenes**, lo que significa el número de volúmenes de oxígeno, en condiciones normales, que se obtienen en la descomposición del agua oxigenada contenida en 1 volumen de disolución. Además, tanto si el agua oxigenada se va a emplear como oxidante o como reductor, el número de electrones que intercambia cada mol, en su proceso de oxidación o reducción, es siempre 2. De acuerdo con ello, la concentración, **en volúmenes**, de la disolución de agua oxigenada del problema es:

$$c = \frac{2 \text{ eq-g H}_2\text{O}_2}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}_2}{2 \text{ eq-g H}_2\text{O}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol O}_2}{2 \text{ moles H}_2\text{O}_2} \cdot \frac{22,4 \text{ l O}_2}{1 \text{ mol O}_2} = \frac{11,2 \text{ l O}_2}{1 \text{ disolución}} = \boxed{11,2 \text{ volúmenes}}$$

- b) Consideremos los procesos de oxidación del yoduro de potasio por el agua oxigenada:



y de reducción del yodo por el tiosulfato:



El volumen de disolución de agua oxigenada que nos pide el problema es:

$$V = 75 \text{ cm}^3 \text{ disolución Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{0,2 \text{ eq-g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{1 \text{ l disolución Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \frac{1 \text{ eq-g I}_2}{1 \text{ eq-g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \frac{1 \text{ eq-g H}_2\text{O}_2}{1 \text{ eq-g I}_2} \cdot \frac{1 \text{ l disolución H}_2\text{O}_2}{2 \text{ eq-g H}_2\text{O}_2} \cdot \frac{1000 \text{ cm}^3 \text{ disolución H}_2\text{O}_2}{1 \text{ l disolución H}_2\text{O}_2} = \boxed{7,5 \text{ cm}^3 \text{ disolución de H}_2\text{O}_2}$$

- c) El catión  $\text{Fe}^{2+}$  se oxida a  $\text{Fe}^{3+}$ :  $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + 1 \text{ e}^-$ .

Hallems la masa de dicho catión que se puede oxidar:

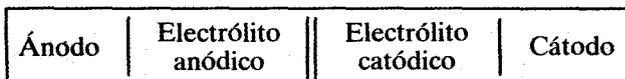
$$m_{\text{Fe}^{2+}} = 7,5 \text{ cm}^3 \text{ disolución H}_2\text{O}_2 \cdot \frac{1 \text{ l disolución H}_2\text{O}_2}{1000 \text{ cm}^3 \text{ disolución H}_2\text{O}_2} \cdot \frac{2 \text{ eq-g H}_2\text{O}_2}{1 \text{ l disolución H}_2\text{O}_2} \cdot \frac{1 \text{ eq-g Fe}^{2+}}{1 \text{ eq-g H}_2\text{O}_2} \cdot \frac{55,85 \text{ g Fe}^{2+}}{1 \text{ mol Fe}^{2+}} = \boxed{0,84 \text{ gramos de Fe}^{2+}}$$

# 14. ELECTROQUÍMICA

## FORMULARIO-RESUMEN

### PILA GALVÁNICA

Notación:



Fuerza electromotriz:

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} \quad ; \quad E_{\text{cátodo}} > E_{\text{ánodo}}$$

### ENERGÍA ELÉCTRICA DE UNA PILA

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E_{\text{pila}} \quad \Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E_{\text{pila}}^\circ \quad (\text{en condiciones estándar})$$

$\Delta G < 0$	$E > 0$	Proceso espontáneo
$\Delta G > 0$	$E < 0$	Proceso forzado
$\Delta G = 0$	$E = 0$	Proceso en equilibrio

$$\log K_c = - \frac{0,434 \cdot \Delta G^\circ}{R \cdot T} \quad \left( R = 8,3144 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right)$$

### ECUACIÓN DE NERNST

(A 25 °C = 298 K)

$$E = E^\circ - \frac{2,303 RT}{nF} \cdot \log Q$$

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{n} \cdot \log Q$$

Para un electrodo cualquiera:  $M_{(\text{aq})}^{n+} + ne^- \rightarrow M_{(\text{s})}$

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{1}{[M^{n+}]}$$

Para una reacción redox cualquiera:  $a \text{Ox}_1 + b \text{Red}_2 \rightleftharpoons c \text{Red}_1 + d \text{Ox}_2$

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{pila}}^{\circ} - \frac{0,059}{n} \cdot \log Q = E_{\text{pila}}^{\circ} - \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{[\text{Red}_1]^c \cdot [\text{Ox}_2]^d}{[\text{Ox}_1]^a \cdot [\text{Red}_2]^b}$$

$$\log K_c = \frac{n \cdot E_{\text{pila}}^{\circ}}{0,059} = 16,92 \cdot n \cdot E_{\text{pila}}^{\circ}$$

**PILAS DE CONCENTRACIÓN:**

$$E = \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{c_2}{c_1} \quad (c_1 < c_2)$$

**Medida potenciométrica del pH;**

$$\text{pH} = - \frac{E}{0,059}$$

### ELECTRÓLISIS

La electrólisis consiste en la realización, por medio del suministro de energía eléctrica, de una reacción imposible de verificar termodinámicamente de una forma espontánea.

	Pilas	Cubas electrolíticas
Transformación energética	Energía química → → energía eléctrica	Energía eléctrica → → energía química
Electrodo positivo	Cátodo (reducción)	Ánodo (oxidación)
Electrodo negativo	Ánodo (oxidación)	Cátodo (reducción)

**Primera ley de Faraday:** «La masa de sustancia liberada en una electrólisis es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que ha pasado a través del electrólito».

$$m = E \cdot Q = E \cdot I \cdot t$$

[m = masa de sustancia liberada o de electrólito descompuesto; Q = cantidad de electricidad; I = intensidad de corriente; t = tiempo transcurrido; E = equivalente electroquímico (cantidad de electrólito descompuesto o de sustancia liberada por 1 culombio de electricidad)].

**Segunda ley de Faraday:** «Las masas de distintas sustancias liberadas por la misma cantidad de electricidad son directamente proporcionales a sus pesos equivalentes».

$$m = k \cdot P_{\text{eq}}$$

Un faraday (96 500 C) es la cantidad de electricidad necesaria para depositar por electrólisis 1 equivalente-gramo de cualquier sustancia.

$$E = \frac{P_{\text{eq}}}{96\,500}$$

$$m = \frac{P_{\text{eq}} \cdot I \cdot t}{96\,500}$$

## 14. ELECTROQUÍMICA

14.1. *Teniendo en cuenta los potenciales normales de reducción de los pares  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  y  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$ , ¿podríamos construir una pila con electrodos de plata y níquel? En caso afirmativo, hacer un esquema de la misma, indicando:*

- ¿qué electrodo actúa de ánodo y cuál de cátodo?*
- ¿cuál es la fuerza electromotriz de la pila en condiciones estándar?*

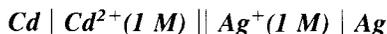
**Solución:** Sí. Se puede construir una pila, ya que los potenciales normales de reducción de los pares  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  y  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$  son, respectivamente,  $+0,80\text{ V}$  y  $-0,25\text{ V}$ . Su esquema sería:



- Actúa como ánodo (oxidación) el electrodo de níquel y como cátodo (reducción) el de plata.**
- La fuerza electromotriz de la pila en condiciones estándar es:

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}} = 0,80\text{ V} - (-0,25\text{ V}) = \boxed{1,05\text{ V}}$$

14.2. *Calcular la fuerza electromotriz de la pila:*



**Solución:** Como los potenciales normales de reducción de los pares  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$  y  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  son, respectivamente,  $-0,40\text{ V}$  y  $+0,80\text{ V}$ , la fuerza electromotriz de la pila será:

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}} = 0,80\text{ V} - (-0,40\text{ V}) = \boxed{1,20\text{ V}}$$

14.3. *Teniendo en cuenta la serie electromotriz de los elementos, contestar a las siguientes cuestiones:*

- ¿Qué ocurrirá si a una disolución de sulfato de hierro (II) le añadimos trocitos de cinc?*
- ¿Qué ocurrirá si a una disolución de sulfato de hierro (II) le añadimos limaduras de cobre?*

**Solución:**

- Los potenciales normales de reducción de los pares  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  y  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  son, respectivamente,  $-0,76\text{ V}$  y  $-0,44\text{ V}$ . El cinc es más reductor que el hierro. Por tanto, si a una disolución de sulfato de hierro (II) le añadimos trocitos de cinc se verificará la reacción:

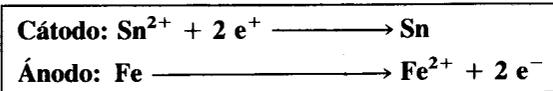


pasando el cinc en forma catiónica a la disolución y reduciéndose el hierro a su estado elemental.

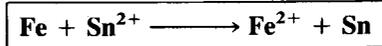
- b) El hierro es más reductor que el cobre, ya que los potenciales normales de reducción de los pares  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  y  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  son, respectivamente,  $-0,44 \text{ V}$  y  $+0,34 \text{ V}$ . Por eso, si a una disolución de sulfato de hierro (II) le añadimos limaduras de cobre, no tendrá lugar reacción alguna.

- 14.4. Se introduce una barra de hierro en una disolución  $1 \text{ M}$  de iones  $\text{Fe}^{2+}$  y otra de estaño en una disolución  $1 \text{ M}$  de  $\text{Sn}^{2+}$ , se conectan eléctricamente ambas y se unen las disoluciones con un puente salino. Escribir las reacciones que tienen lugar en cada electrodo, la global de la pila y calcular su fuerza electromotriz.

**Solución:** Los potenciales normales de reducción de los pares  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  y  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$  son, respectivamente,  $-0,44 \text{ V}$  y  $-0,14 \text{ V}$ . Por tanto, el electrodo de hierro actuará de ánodo y el de estaño de cátodo. Las reacciones que tienen lugar en cada electrodo son:



y en la pila:



Calculemos, por último, la fuerza electromotriz de la pila:

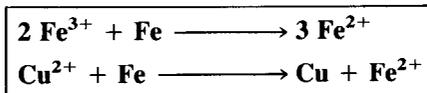
$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ} = -0,14 \text{ V} - (-0,44 \text{ V}) = \boxed{0,30 \text{ V}}$$

- 14.5. A una disolución que contiene inicialmente iones  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  se añaden limaduras de hierro. Indicar justificadamente las reacciones que tienen lugar.

**Solución:** Construyamos, en primer lugar, una tabla con los distintos semisistemas presentes en la disolución:

Semisistema	$E^{\circ} \text{ (V)}$
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	$-0,44$
$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	$-0,04$
$\text{Cu}^{2+} + 1 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	$+0,17$
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	$+0,34$
$\text{Fe}^{3+} + 1 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	$+0,77$

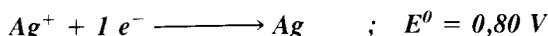
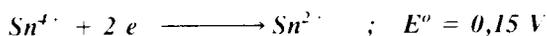
Dado el carácter reductor del hierro, con gran tendencia a oxidarse a  $\text{Fe}^{2+}$ , las reacciones que tienen lugar en la disolución son las siguientes:



- 14.6. En una disolución acuosa están presentes los iones  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  y  $Br^-$  en iguales concentraciones. Si por medio de electrodos inertes se aplica una diferencia de potencial, ¿qué fenómenos tendrán lugar y a qué potencial se verificarán?

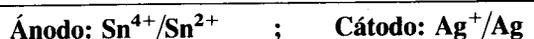
**Solución:** Teniendo en cuenta la serie de fuerzas electromotrices, **no se verificará reacción alguna entre los iones presentes en la disolución.**

- 14.7. (\*) Formar una pila galvánica con los semielementos siguientes:



Calcular el potencial normal de la célula e identificar el ánodo y el cátodo.

**Solución:** Como el  $Sn^{2+}$  es más reductor que la plata, los electrodos de la célula serán:



y el potencial normal de la célula:

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}} = 0,80 \text{ V} - 0,15 \text{ V} = \mathbf{0,65 \text{ V}}$$

- 14.8. (\*) Para los semisistemas  $Zn^{2+}/Zn$  y  $Cu^{2+}/Cu$ , los potenciales normales de reducción son, respectivamente,  $-0,76 \text{ V}$  y  $+0,34 \text{ V}$  (criterio europeo o IUPAC). Considérese el sistema de la figura 14.1, donde D.E. representa un dispositivo eléctrico variable. Se cierra el circuito mediante el interruptor. Constar razonadamente a las siguientes cuestiones:

- ¿Qué valor indicará D.E. cuando se trate de un voltímetro?
- ¿En qué sentido se moverán los electrones a través de D.E. cuando se trate de una resistencia eléctrica? ¿Qué procesos suceden, en este caso, en los electrodos?
- ¿Cuál es la misión del puente de  $KCl_{(aq)}$ ?

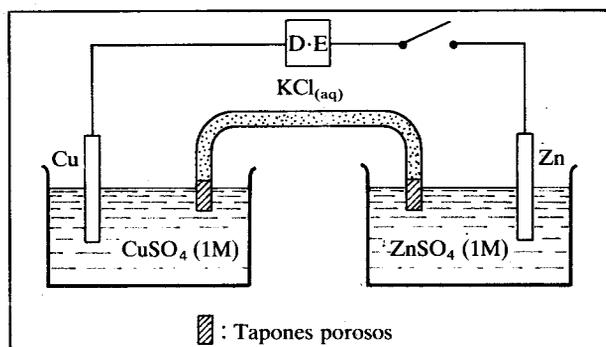


Fig. 14.1

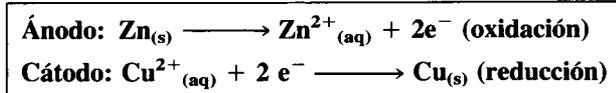
**Solución:**

- Si D.E. es un voltímetro, marcará la diferencia de potencial entre los

electrodos de cobre y cinc; que será igual a la fuerza electromotriz de la pila en condiciones estándar:

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}} = +0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = \boxed{1,10 \text{ V}}$$

- b) Los electrones se moverán desde el ánodo hasta el cátodo, es decir **del electrodo de cinc al de cobre**. Los procesos que en este caso suceden en los electrodos son:



- c) La misión del puente salino de  $\text{KCl}_{(aq)}$  es impedir que se mezclen las disoluciones de  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , permitiéndose, en cambio, el tránsito de los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  de una a otra disolución, lo que hace posible el mantenimiento de la neutralidad eléctrica en ambos compartimientos.

14.9. (\*) La tabla adjunta representa una serie de tensiones muy simplificada. Hacer uso de la misma para predecir razonadamente qué ocurrirá cuando:

- se introduzcan unas limaduras de hierro en una disolución 1 M de sulfato de cobre (II);
- se vierta polvo de cinc en una disolución 1 M de cloruro de calcio;
- se pongan en contacto sendas disoluciones 1 M de dicromato de potasio y ácido sulfuroso (esta última se prepara acidulando una disolución de sulfúo de sodio).

Semisistemas	$E^{\circ}$ (V)
$\text{Ca}^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow \text{Ca}^{\circ}$	- 2,87
$\text{Zn}^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow \text{Zn}^{\circ}$	- 0,76
$\text{Fe}^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow \text{Fe}^{\circ}$	- 0,44
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^{+} + 2e^{-} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,20
$\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow \text{Cu}^{\circ}$	+ 0,34
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^{+} + 6e^{-} \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+ 1,33

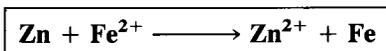
**Solución:**

- El hierro es más reductor que el cobre. Por consiguiente, **el  $\text{Cu}^{2+}$  oxidará las limaduras de hierro a  $\text{Fe}^{2+}$ , reduciéndose él a cobre metálico.**
- Como el calcio es más reductor que el cinc, **no se verificará proceso redox alguno.**
- El anión dicromato es más oxidante que el sulfato. Por lo tanto, **el dicromato de potasio oxidará el ácido sulfuroso a anión  $\text{SO}_4^{2-}$ , reduciéndose él a  $\text{Cr}^{3+}$ .**

- 14.10. *Teniendo en cuenta la tabla de la cuestión anterior, indicar qué cuerpo (elemento, compuesto o ion) de los que figuran en ella es el más oxidante y cuál el más reductor. Hallar la fuerza electromotriz de la pila formada por los electrodos normales de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  y  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ . Escribir la reacción que representa el funcionamiento de la pila y señalar cuál es el polo negativo de la misma.*

**Solución:** A la vista de la tabla, el elemento más reductor es el calcio y el ion más oxidante el anión dicromato.

En la pila formada por los electrodos normales de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  y  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ , la reacción que se verifica es:



El polo negativo de esta pila es el electrodo de cinc, en el que tiene lugar el proceso de oxidación.

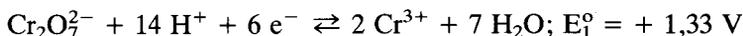
La fuerza electromotriz de la pila será:

$$E^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ} = -0,44 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = \boxed{0,32 \text{ V}}$$

- 14.11. *¿Será capaz el dicromato de potasio, en medio ácido, de oxidar, en condiciones estándar, un yoduro a yodo?*

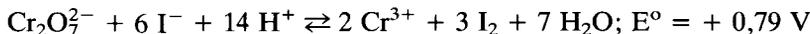
**Solución:** Observando los valores de los potenciales normales de reducción del dicromato y del yodo, vemos que el del primero (+1,33 V) es mayor que el del segundo (+0,54 V). Por tanto, el dicromato se reducirá, haciendo que el yoduro se oxide a yodo. Las semirreacciones que tienen lugar en cada uno de los electrodos son:

- En el cátodo (reducción):



- En el ánodo (oxidación):  $2 \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2 \text{e}^-$ ;  $E_2^{\circ} = - 0,54 \text{ V}$

- Reacción global:



Ya que el potencial de esta reacción global es positivo, se verificará en el sentido en que está escrita: **en medio ácido el dicromato de potasio es capaz de oxidar los yoduros a yodo, reduciéndose él a catión  $\text{Cr}^{3+}$ .**

- 14.12. *¿Quién es más oxidante, el anión  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  o el  $\text{MnO}_4^-$ ?*

**Solución:** Los potenciales normales de reducción correspondientes a los semielementos  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  son, respectivamente, +1,33 V y +1,51 V.

Por tanto, es más oxidante el anión permanganato,  $\text{MnO}_4^-$ .

14.13. ¿Quién es más reductor, el  $\text{Cl}^-$  o el  $\text{Br}^-$ ?

**Solución:** Los potenciales normales de reducción de los semielementos  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$  y  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  son, respectivamente, +1,06 V y +1,36 V.

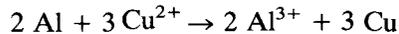
El cloro es más oxidante que el bromo y, en consecuencia, **el anión  $\text{Br}^-$  es más reductor que el  $\text{Cl}^-$ .**

14.14. A partir de la tabla de potenciales normales de reducción, explicar por qué:

- no puede introducirse una cucharilla de aluminio en una disolución de sulfato de cobre (II);
- los iones  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Sn}^{2+}$  no pueden coexistir en la misma disolución;
- el flúor no existe libre en la naturaleza;
- el cobre no reacciona con el ácido clorhídrico, pero sí con el ácido nítrico.

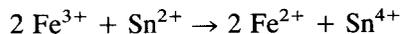
**Solución:**

- El aluminio es más reductor que el cobre. Por ello, si introducimos una cucharilla de aluminio en una disolución de sulfato de cobre (II) se producirá la reacción redox:



con lo que, al final, pasará a la disolución parte del aluminio de la cucharilla, quedando ésta recubierta de una capa de cobre metálico.

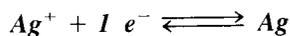
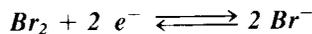
- Teniendo en cuenta la serie electromotriz de los elementos, los iones  $\text{Sn}^{2+}$  reducen los iones  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , oxidándose ellos a  $\text{Sn}^{4+}$ :



por lo que, al final, los iones existentes en la disolución serán  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Sn}^{4+}$ .

- Dado el alto poder oxidante del flúor, éste oxidará a los demás elementos con los que se encuentre en contacto, formando combinaciones con ellos.
- El potencial de reducción del cobre es +0,34 V, por lo que no podrá reaccionar con el ácido clorhídrico, dado que el potencial normal de reducción correspondiente al semisistema:  $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$  es 0,00 V. Sin embargo, sí puede reaccionar con el ácido nítrico, dado su carácter oxidante.

14.15. Los potenciales normales de reducción correspondientes a los procesos:



son, respectivamente, +1,06 V y +0,80 V. ¿Podrá la plata reducir el bromo a bromuro?

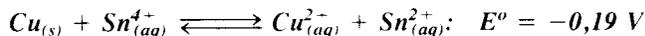
**Solución:** De acuerdo con los potenciales normales de reducción, podemos apreciar que el bromo es más oxidante que la plata. En consecuencia, **los cationes  $\text{Ag}^+$  son capaces de reducir el bromo a bromuro.**

14.16. Indicar si es posible guardar disoluciones de níquel en recipientes de plata.

**Solución:** Los potenciales normales de reducción del níquel y de la plata son, respectivamente,  $-0,25$  V y  $+0,80$  V. Se deduce de aquí que el níquel es más reductor que la plata. Por consiguiente:

**Se pueden guardar disoluciones de níquel en recipientes de plata.**

14.17. Dada una pila en la que tiene lugar la siguiente reacción global:



y en la que tanto los reactivos como los productos se encuentran en las condiciones estándar, se pide:

- Calcular la variación de entalpía libre.
- Determinar si la reacción es espontánea o no de izquierda a derecha.
- Hallar el valor de la constante de equilibrio en las condiciones estándar.
- Calcular las concentraciones de los productos y de los reactivos en el momento del equilibrio.

**Solución:**

a)

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^{\circ} = -n \cdot F \cdot E^{\circ} = \\ &= -2 \text{ moles} \cdot 96\,500 \text{ C/mol} \cdot (-0,19 \text{ V}) = 36\,670 \text{ J} = \boxed{36,67 \text{ kJ}} \end{aligned}$$

b) **La reacción no es espontánea de izquierda a derecha**, sino en sentido contrario, ya que  $\Delta G > 0$ .

c)

$$\log K_c = -\frac{0,434 \cdot \Delta G^{\circ}}{R \cdot T} = -\frac{0,434 \cdot 36\,670 \text{ J/mol}}{8,3144 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K}} = -6,42$$

de donde:

$$\boxed{K_c = 3,77 \cdot 10^{-7}}$$

El valor tan pequeño de  $K_c$  revela, conforme hemos visto en b), que el equilibrio se encuentra muy desplazado hacia la izquierda.

d) Ya que los reactivos y los productos se encuentran inicialmente en las condiciones estándar, en el momento de alcanzarse el equilibrio se tiene:

$$[\text{Sn}^{4+}] = 1 + x \quad ; \quad [\text{Cu}^{2+}] = [\text{Sn}^{2+}] = 1 - x$$

y, por tanto:

$$K_c = 3,77 \cdot 10^{-7} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]} = \frac{(1 - x)^2}{1 + x}$$

Como el equilibrio está muy desplazado hacia la izquierda:

$$1 - x \approx 0 \quad ; \quad x \approx 1$$

Teniendo esto en cuenta, la expresión anterior queda convertida en:

$$3,77 \cdot 10^{-7} = \frac{(1 - x)^2}{2}$$

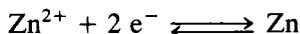
que, resuelta, conduce a:  $x = 0,99914$ .

Por tanto, las concentraciones de productos y reactivos en el equilibrio son:

$$\boxed{[\text{Sn}^{4+}] = 1,99914 \text{ M} \quad ; \quad [\text{Cu}^{2+}] = [\text{Sn}^{2+}] = 0,00086 \text{ M}}$$

- 14.18. Hallar el potencial de reducción de un electrodo de cinc introducido en una disolución  $10^{-2} \text{ M}$  de sulfato de cinc. ( $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,76 \text{ V}$ )

**Solución:** El proceso de reducción que tiene lugar en el electrodo de cinc es:



Aplicando la ecuación de Nernst, tenemos:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \cdot \log Q = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]} = -0,76 \text{ V} -$$

$$- \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{1}{10^{-2}} = -0,76 \text{ V} - 0,059 \text{ V} = \boxed{-0,82 \text{ V}}$$

- 14.19. El potencial estándar normal del par  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$  es  $+0,17 \text{ V}$ . Hallar su potencial a  $25^{\circ}\text{C}$ , si las concentraciones iónicas son:  $[\text{Cu}^{+}] = 0,2 \text{ M}$  y  $[\text{Cu}^{2+}] = 2 \text{ M}$ .

**Solución:** Como en este caso:  $\text{Cu}^{2+} + 1 e^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+}$ , la aplicación de la ecuación de Nernst conduce a:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{[\text{Cu}^{+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 0,17 \text{ V} - \frac{0,059}{1} \cdot \log \frac{0,2 \text{ M}}{2 \text{ M}} = \boxed{0,23 \text{ V}}$$

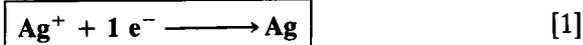
- 14.20. Dada la pila:  $\text{Mg} \mid \text{Mg}^{2+}(10^{-2} \text{ M}) \parallel \text{Ag}^{+}(10^{-2} \text{ M}) \mid \text{Ag}$ ,

- escribir las semirreacciones correspondientes a los dos electrodos;
- escribir la reacción global de la pila;
- calcular el potencial de cada electrodo;
- hallar la fuerza electromotriz de la pila.

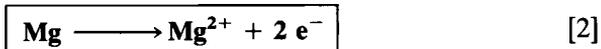
**Dato:** Los potenciales normales de reducción de los electrodos de plata y magnesio son, respectivamente,  $+0,80 \text{ V}$  y  $-2,34 \text{ V}$ .

**Solución:**

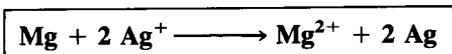
- a) En el electrodo de plata (cátodo), la semirreacción (de reducción) que tiene lugar es:



mientras que la de oxidación correspondiente al ánodo (electrodo de magnesio) es:



- b) La reacción global de la pila se obtiene sumando las dos semirreacciones [1] y [2], correspondientes a los dos electrodos, tras multiplicar previamente la primera por 2, con objeto de cancelar los electrones intercambiados:



- c) Calculemos ahora el potencial del electrodo de plata:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - \frac{0,059}{1} \cdot \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,059 \cdot \log [\text{Ag}^+] = 0,80 \text{ V} + 0,059 \cdot \log 10^{-2} = \boxed{0,68 \text{ V}}$$

En cuanto al electrodo de magnesio, su potencial será:

$$E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^\circ - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{1}{[\text{Mg}^{2+}]} = E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^\circ + \frac{0,059}{2} \cdot \log [\text{Mg}^{2+}] = -2,34 \text{ V} + \frac{0,059}{2} \cdot \log 10^{-2} = \boxed{-2,40 \text{ V}}$$

- d) Por último, la fuerza electromotriz de la pila será:

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = 0,68 \text{ V} - (-2,40 \text{ V}) = \boxed{3,08 \text{ V}}$$

O también:

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{pila}}^\circ - \frac{0,059}{2} \cdot \log Q = 0,80 \text{ V} - (-2,34 \text{ V}) - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = 3,14 \text{ V} - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{10^{-2}}{(10^{-2})^2} = \boxed{3,08 \text{ V}}$$

- 14.21. Hallar el valor de la fuerza electromotriz de una pila Daniell, en la que  $[Cu^{2+}] = 0,5 M$  y  $[Zn^{2+}] = 1,5 M$ , sabiendo que  $E_{pila}^{\circ} = 1,10 V$ .

**Solución:** En esta pila Daniell, cuya notación es:



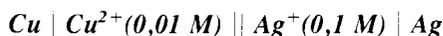
se verifica el proceso:



Aplicando la ecuación de Nernst, tenemos:

$$\begin{aligned} E &= E^{\circ} - \frac{0,059}{2} \cdot \log Q = 1,10 V - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = \\ &= 1,10 V - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{1,5 M}{0,5 M} = \boxed{1,086 V} \end{aligned}$$

- 14.22. Calcular la fuerza electromotriz de la pila:



**Solución:** El proceso redox que tiene lugar en la pila es:



Por tanto, aplicando la ecuación de Nernst, resulta:

$$\begin{aligned} E &= E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \cdot \log Q = E_{cátodo}^{\circ} - E_{ánodo}^{\circ} - \frac{0,059}{n} \cdot \log Q = \\ &= 0,80 V - 0,34 V - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^{+}]^2} = \\ &= \cancel{0,46} V - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{0,01 M}{(0,1 M)^2} = \boxed{0,64 V} \end{aligned}$$

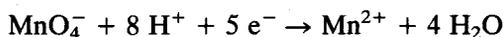
- 14.23. Calcular la fuerza electromotriz de la pila:  $Zn | Zn^{2+}(1 M) || Cu^{2+}(10^{-3} M) | Cu$ .

**Solución:** Procediendo igual que en problemas anteriores, tenemos:

$$\begin{aligned} E &= E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \cdot \log Q = E_{cátodo}^{\circ} - E_{ánodo}^{\circ} - \frac{0,059}{n} \cdot \log Q = \\ &= 0,34 V - (-0,76 V) - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = \\ &= 1,10 V - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{1 M}{10^{-3} M} = \boxed{1,01 V} \end{aligned}$$

14.24. Hallar la variación con el pH del potencial de reducción del permanganato de potasio en medio ácido, suponiendo que  $[MnO_4^-] = [Mn^{2+}]$ . Representar gráficamente dicha variación. ¿En qué condiciones de pH el  $KMnO_4$  será capaz de oxidar los cloruros a cloro? ( $E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 = 1,51$  V;  $E_{Cl_2/Cl^-}^0 = 1,36$  V).

**Solución:** La semirreacción de reducción del ion  $MnO_4^-$  en medio ácido es:



Aplicando la ecuación de Nernst, tenemos:

$$\begin{aligned} E &= E^0 - \frac{0,059}{n} \cdot \log Q = 1,51 \text{ V} - \frac{0,059}{5} \cdot \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8} = \\ &= 1,51 \text{ V} - \frac{0,059}{5} \cdot \log \frac{1}{[H^+]^8} = 1,51 \text{ V} - \frac{0,059}{5} \cdot 8 \cdot \text{pH} = \\ &= 1,51 - 0,0944 \text{ pH} \end{aligned}$$

$$E = 1,51 - 0,0944 \text{ pH (V)}$$

El poder oxidante disminuye a medida que aumenta el pH (véase figura 14.2). Para que el  $KMnO_4$  sea capaz de oxidar los cloruros a cloro se ha de cumplir que:

$$1,51 - 0,0944 \text{ pH} \geq 1,36$$

de donde:

$$\text{pH} < 1,6$$

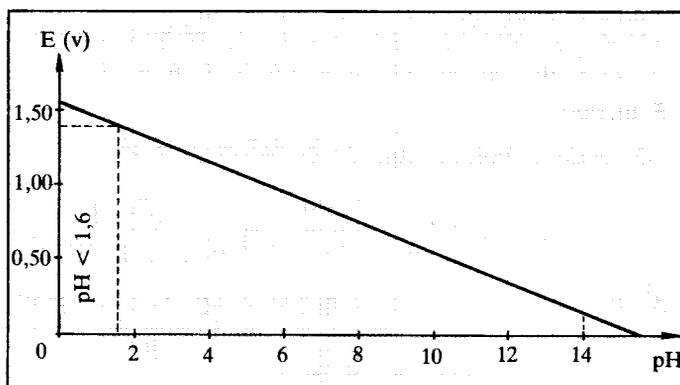
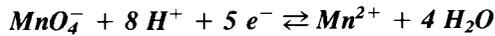


Fig. 14.2

En las condiciones del problema, el permanganato sólo oxidará a los cloruros a pH inferior a 1,6. Esta conclusión a la que hemos llegado es eminentemente teórica, pues no consideramos la cinética de la reacción, cuya velocidad sólo será aceptable cuando la diferencia entre los potenciales de las dos semirreacciones sea de 0,2-0,4 V.

14.25. Calcular el potencial de electrodo correspondiente al semisistema:



para el cual  $E^\circ = +1,51 \text{ V}$ ,

a) cuando  $[\text{MnO}_4^-] = 1 \text{ M}$ ;  $[\text{Mn}^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$ ;  $\text{pH} = 3$ ;

b) cuando  $[\text{MnO}_4^-] = 1 \text{ M}$ ;  $[\text{Mn}^{2+}] = 10^{-7} \text{ M}$ ;  $\text{pH} = 0$ .

**Solución:** Aplicando la ecuación de Nernst, tenemos:

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{5} \cdot \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8} = E^\circ + \frac{0,059}{5} \cdot \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

a) En el primer caso:

$$E = 1,51 \text{ V} + \frac{0,059}{5} \cdot \log \frac{1 \text{ M} \cdot (10^{-3} \text{ M})^8}{10^{-4} \text{ M}} = 1,51 \text{ V} - 0,24 \text{ V} = \boxed{1,27 \text{ V}}$$

b) En el segundo caso:

$$E = 1,51 \text{ V} + \frac{0,059}{5} \cdot \log \frac{1 \text{ M} \cdot (1 \text{ M})^8}{10^{-7} \text{ M}} = 1,51 \text{ V} + 0,08 \text{ V} = \boxed{1,59 \text{ V}}$$

14.26. Dado el semisistema:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$ , cuyo potencial normal de reducción es  $+1,33 \text{ V}$ , se pide:

- a) calcular el potencial de reducción en los casos en que, cumpliéndose que  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Cr}^{3+}] = 1 \text{ M}$ , el pH valga 0, 3, 6, 9 y 12;  
 b) representar gráficamente los anteriores resultados.

**Solución:**

a) De acuerdo con la ecuación de Nernst, resulta:

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{6} \cdot \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}} = E^\circ + \frac{0,059}{6} \cdot \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

Para los distintos pH del problema, tenemos:

$$E_{\text{pH}=0} = 1,33 \text{ V} + \frac{0,059}{6} \cdot \log 1^{14} = \boxed{1,34 \text{ V}}$$

$$E_{\text{pH}=3} = 1,33 \text{ V} + \frac{0,059}{6} \cdot \log (10^{-3})^{14} = 1,33 \text{ V} - 0,41 \text{ V} = \boxed{0,92 \text{ V}}$$

$$E_{\text{pH}=6} = 1,33 \text{ V} + \frac{0,059}{6} \cdot \log (10^{-6})^{14} = 1,33 \text{ V} - 0,83 \text{ V} = \boxed{0,50 \text{ V}}$$

$$E_{\text{pH}=9} = 1,33 \text{ V} + \frac{0,059}{6} \cdot \log (10^{-9})^{14} = 1,33 \text{ V} - 1,24 \text{ V} = \boxed{0,09 \text{ V}}$$

$$E_{\text{pH}=12} = 1,33 \text{ V} + \frac{0,059}{6} \cdot \log (10^{12})^{14} = 1,33 \text{ V} - 1,65 \text{ V} = \boxed{-0,32 \text{ V}}$$

b) La representación gráfica pedida es la que aparece en la figura 14.3.

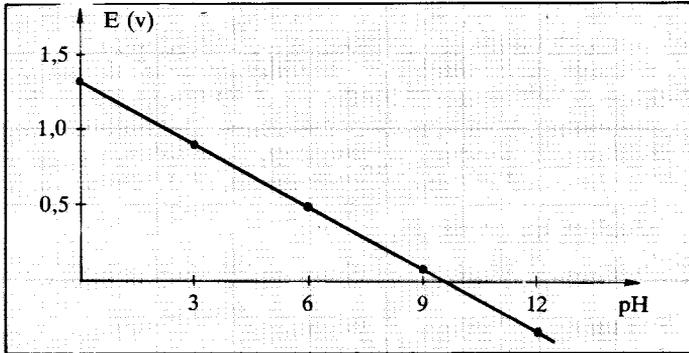


Fig. 14.3

14.27. El potencial normal de reducción del cobre es  $+0,34 \text{ V}$  y en una disolución  $0,5 \text{ M}$  de  $\text{CuSO}_4$  es  $+0,296 \text{ V}$ . Calcular el grado de disociación aparente del  $\text{CuSO}_4$  en esta disolución  $0,5 \text{ M}$ .

**Solución:** Apliquemos la ecuación de Nernst a la semirreacción de reducción del cobre ( $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ ):

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} = E^\circ + \frac{0,059}{2} \cdot \log [\text{Cu}^{2+}]$$

$$0,296 \text{ V} = 0,34 \text{ V} + \frac{0,059}{2} \cdot \log [\text{Cu}^{2+}]$$

de donde:

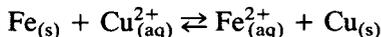
$$[\text{Cu}^{2+}] = 0,032 \text{ M}$$

Por consiguiente, el grado de disociación aparente del  $\text{CuSO}_4$  es:

$$\alpha = \frac{0,032 \text{ M}}{0,5 \text{ M}} = \boxed{0,064}$$

14.28. Se ha construido una pila introduciendo una varilla de cobre en una disolución de sulfato de cobre (II)  $10 \text{ M}$  y una varilla de hierro en una disolución  $0,1 \text{ M}$  de sulfato de hierro (II). Sabiendo que los potenciales normales de reducción de los electrodos de cobre y hierro son, respectivamente,  $+0,34 \text{ V}$  y  $-0,44 \text{ V}$ , calcular, aplicando la ecuación de Nernst, la fuerza electromotriz de la pila.

**Solución:** La reacción que tiene lugar en la pila es:



Por lo tanto:

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{pila}}^{\circ} - \frac{0,059}{n} \cdot \log Q = 0,34 \text{ V} - (-0,44 \text{ V}) -$$

$$- \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 0,78 \text{ V} - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{0,1 \text{ M}}{10 \text{ M}} = \boxed{0,84 \text{ V}}$$

- 14.29. Calcular el valor de la constante de equilibrio correspondiente a la reacción de oxidación de los iones  $\text{Fe}^{2+}$  por permanganato de potasio en medio ácido:  $\text{MnO}_4^- + 5 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$ , e indicar el sentido de desplazamiento de tal equilibrio. Los potenciales normales de reducción correspondientes a las semirreacciones  $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Fe}^{3+} + 1 e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  son, respectivamente, +1,51 V y +0,77 V.

**Solución:** En primer lugar:

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 1,51 \text{ V} - 0,77 \text{ V} = 0,74 \text{ V}$$

Por tanto:

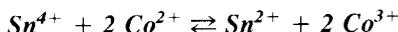
$$\log K_c = 16,92 \cdot n \cdot E_{\text{pila}}^{\circ} = 16,92 \cdot 5 \cdot 0,74 \text{ V} = 62,6$$

de donde:

$$\boxed{K_c = 4 \cdot 10^{62}}$$

El elevado valor de  $K_c$  indica que el equilibrio se encuentra totalmente desplazado **hacia la derecha**, o sea, que los iones  $\text{Fe}^{2+}$  prácticamente en su totalidad han sido oxidados a  $\text{Fe}^{3+}$ .

- 14.30. Hallar el valor de la constante de equilibrio correspondiente a la reacción:



sabiendo que los potenciales normales de reducción correspondientes a las semirreacciones  $\text{Sn}^{4+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$  y  $\text{Co}^{3+} + 1 e^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$  son, respectivamente, +0,15 V y +1,84 V.

**Solución:** Como:

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ} = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^{\circ} = 0,15 \text{ V} - 1,84 \text{ V} = -1,69 \text{ V}$$

resulta:

$$\log K_c = 16,92 \cdot n \cdot E_{\text{pila}}^{\circ} = 16,92 \cdot 2 \cdot (-1,69 \text{ V}) = -57,19$$

de donde:

$$\boxed{K_c = 6,5 \cdot 10^{-58}}$$

Ya que  $K_c$  es muy pequeña, el equilibrio está totalmente desplazado hacia la izquierda: el ion  $\text{Co}^{3+}$  oxida el  $\text{Sn}^{2+}$  a  $\text{Sn}^{4+}$ .

- 14.31. Calcular el valor, a 25 °C, de la constante de equilibrio correspondiente al proceso:  $2 Fe^{3+} + 2 I^- \rightleftharpoons 2 Fe^{2+} + I_2$ , teniendo en cuenta que los potenciales normales de reducción correspondientes a las semirreacciones  $I_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 I^-$  y  $Fe^{3+} + 1 e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$  son, respectivamente, +0,54 V y +0,77 V.

**Solución:** En primer lugar:

$$E_{pila}^{\circ} = E_{cátodo}^{\circ} - E_{ánodo}^{\circ} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} - E_{I_2/I^-}^{\circ} = 0,77 \text{ V} - 0,54 \text{ V} = 0,23 \text{ V}$$

Por tanto

$$\log K_c = \frac{n \cdot E_{pila}^{\circ}}{0,059} = \frac{2 \cdot 0,23 \text{ V}}{0,059} = 7,7966$$

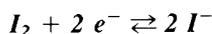
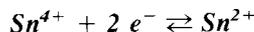
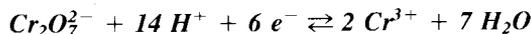
de donde:

$$K_c = 6,25 \cdot 10^7$$

- 14.32. Hallar el valor de la constante de equilibrio de las siguientes reacciones:



indicando, en cada caso, el sentido (hacia la izquierda o hacia la derecha) en que se encuentra desplazado el equilibrio. Los potenciales normales de reducción correspondientes a las semirreacciones:



son, respectivamente, + 1,33 V, + 0,77 V, + 0,15 V y + 0,54 V.

**Solución:**

a)

$$E_{pila}^{\circ} = E_{cátodo}^{\circ} - E_{ánodo}^{\circ} = E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^{\circ} - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} = 1,33 \text{ V} - 0,77 \text{ V} = 0,56 \text{ V}$$

$$\log K_c = 16,92 \cdot n \cdot E_{pila}^{\circ} = 16,92 \cdot 6 \cdot 0,56 \text{ V} = 56,85$$

de donde:

$$K_c = 7 \cdot 10^{56}$$

El valor tan elevado de  $K_c$  indica que el equilibrio se encuentra totalmente desplazado **hacia la derecha**; es decir, los iones  $Fe^{2+}$  han sido oxidados prácticamente en su totalidad a  $Fe^{3+}$ .

b)

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ} = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^{\circ} = 0,15 \text{ V} - 0,54 \text{ V} = -0,39 \text{ V}$$

$$\log K_c = 16,92 \cdot n \cdot E_{\text{pila}}^{\circ} = 16,92 \cdot 2 \cdot (-0,39 \text{ V}) = -13,2$$

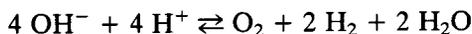
de donde:

$$K_c = 6,3 \cdot 10^{-14}$$

Como  $K_c$  es muy pequeña, el equilibrio está totalmente desplazado **hacia la izquierda**: el yodo oxida el  $\text{Sn}^{2+}$  a  $\text{Sn}^{4+}$ .

- 14.33. *Se introducen dos electrodos de platino platinado en una disolución ácida, haciendo burbujear a través de ellos hidrógeno y oxígeno, a 1 atm. de presión. Se tienen así un electrodo de hidrógeno y otro de oxígeno. Sabiendo que el potencial normal de reducción del electrodo  $\text{O}_2(\text{Pt})/\text{OH}^-$  (correspondiente a la semirreacción  $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 e^- \rightleftharpoons 4 \text{OH}^-$ ) es  $+0,40 \text{ V}$  y que el producto iónico del agua a  $25^\circ \text{C}$  vale  $K_w = 10^{-14}$ , calcular a dicha temperatura la fuerza electromotriz de la pila.*

**Solución:** La reacción que tiene lugar en la pila es:



Por tanto:

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{pila}}^{\circ} - \frac{0,059}{n} \cdot \log Q = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ} - \frac{0,059}{4} \cdot \log \frac{P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^2}{[\text{OH}^-]^4 \cdot [\text{H}^+]^4} = 0,00 \text{ V} - 0,40 \text{ V} - \frac{0,059}{4} \cdot \log \frac{P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^2}{([\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-])^4}$$

Como la presión de ambos gases es de 1 atmósfera:

$$E_{\text{pila}} = -0,40 \text{ V} - \frac{0,059}{4} \cdot \log \frac{1}{(10^{-14})^4} = -0,40 \text{ V} - 0,83 \text{ V} = \boxed{-1,23 \text{ V}}$$

- 14.34. *En una reacción redox:  $\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 \rightleftharpoons \text{Red}_1 + \text{Ox}_2$  que se verifica con intercambio de 1 electrón, ¿cuál debe ser el valor de  $E^\circ$ , si la reacción alcanza el equilibrio cuando  $\frac{[\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1]} = \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} = 100$ ?*

**Solución:** Aplicando a esta reacción la ecuación de Nernst, tenemos:

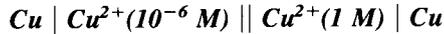
$$E = E^\circ - \frac{0,059}{1} \cdot \log \frac{[\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1]} \cdot \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}$$

Como en el momento de alcanzarse el equilibrio,  $E = 0$ , resulta:

$$E^{\circ} = \frac{0,059}{1} \cdot \log \frac{[\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1]} \cdot \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} =$$

$$= 0,059 \cdot \log [100 \cdot 100] = 0,059 \cdot 4 = \boxed{0,236 \text{ V}}$$

14.35. Calcular la fuerza electromotriz de la pila:

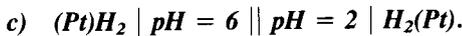


**Solución:** Se trata de una pila de concentración, constituida por electrodos idénticos, pero sumergidos ambos en disoluciones de concentración iónica diferente.

La fuerza electromotriz de esta pila es:

$$E = \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{c_2}{c_1} = \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{1 \text{ M}}{10^{-6} \text{ M}} = \boxed{0,177 \text{ V}}$$

14.36. Calcular las fuerzas electromotrices de las siguientes pilas de concentración:



**Solución:** En todas las pilas de concentración se cumple que:

$$E = \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{c_2}{c_1}$$

siendo  $c_1 < c_2$ .

a)  $E = \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{1 \text{ M}}{10^{-6} \text{ M}} = \boxed{0,177 \text{ V}}$

b)  $E = \frac{0,059}{1} \cdot \log \frac{2 \text{ M}}{10^{-5} \text{ M}} = \boxed{0,313 \text{ V}}$

c) Tenemos en cuenta que a  $\text{pH} = 2$ ,  $[\text{H}^+] = 10^{-2} \text{ M}$ , mientras que a  $\text{pH} = 6$ ,  $[\text{H}^+] = 10^{-6} \text{ M}$ . Por tanto:

$$E = \frac{0,059}{1} \cdot \log \frac{10^{-2} \text{ M}}{10^{-6} \text{ M}} = \boxed{0,236 \text{ V}}$$

14.37. La fuerza electromotriz de una pila formada por dos electrodos de hidrógeno es 0,195 V. Uno de los electrodos (el cátodo) está sumergido en una disolución de ácido clorhídrico 0,2 M (supóngase el ácido clorhídrico totalmente disociado). Calcular el pH de la disolución en que está sumergido el otro electrodo.

**Solución:** Como  $E = \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{c_2}{c_1}$ , resulta:

$$0,195 \text{ V} = \frac{0,059}{1} \cdot \log \frac{0,2}{[\text{H}^+]}$$

de donde:

$$[\text{H}^+] = 10^{-4} \text{ M}$$

Por consiguiente:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 10^{-4} = \boxed{4,00}$$

14.38. (\*) Se forma una pila galvánica con dos electrodos de hidrógeno. El primero de ellos es el electrodo normal de hidrógeno ( $E^\circ = 0 \text{ V}$ ) y el segundo posee 100 ml de una disolución acuosa de ácido clorhídrico, cuya concentración es mayor que 1 M. A 25 °C la pila muestra una fuerza electromotriz de 0,0413 V. Se desea saber:

- La concentración molar de la disolución clorhídrica.
- ¿Qué fuerza electromotriz proporcionará la pila después de añadir a la disolución clorhídrica 60 ml de  $\text{KOH}_{(aq)} 3 \text{ N}$ ? Supóngase que los volúmenes son aditivos.

**Solución:**

- Se trata de una pila de concentración, uno de cuyos electrodos es el normal de hidrógeno ( $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$ ). Como:

$$E = \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{c_2}{c_1}$$

resulta:

$$0,0413 \text{ V} = \frac{0,059}{1} \cdot \log \frac{[\text{H}^+]}{1 \text{ M}}$$

de donde:

$$\boxed{[\text{H}^+] = 5 \text{ M}}$$

- Inicialmente tenemos en la disolución:

$$100 \text{ ml disolución HCl} \cdot \frac{1 \text{ l disolución HCl}}{1 \text{ 000 ml disolución HCl}} \cdot \frac{5 \text{ moles HCl}}{1 \text{ l disolución HCl}} = 0,5 \text{ moles de HCl}$$

Añadimos:

$$60 \text{ ml disolución KOH} \cdot \frac{1 \text{ l disolución KOH}}{1 \text{ 000 ml disolución KOH}} \cdot \frac{3 \text{ eq-g KOH}}{1 \text{ l disolución KOH}} \cdot \frac{1 \text{ mol KOH}}{1 \text{ eq-g KOH}} = 0,18 \text{ moles KOH}$$

Tras la neutralización parcial, tendremos:

$$0,5 \text{ moles} - 0,18 \text{ moles} = 0,32 \text{ moles de HCl}$$

disueltos en  $(100 + 60) \text{ ml} = 160 \text{ ml} = 0,16 \text{ l}$  de disolución.

Por lo tanto:

$$[\text{H}^+] = \frac{0,32 \text{ moles}}{0,16 \text{ l}} = 2 \text{ moles/l} = 2 \text{ M}$$

En consecuencia:

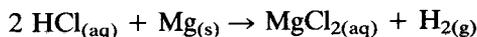
$$E = \frac{0,059}{1} \cdot \log \frac{2 \text{ M}}{1 \text{ M}} = \boxed{0,0177 \text{ V}}$$

- 14.39. *Determinar los porcentajes de cobre y magnesio presentes en una muestra de 2 gramos, sabiendo que al tratarla con  $\text{HCl}_{(aq)}$  se desprenden 200 ml de hidrógeno, medidos a 700 torr y 27 °C.*

**Solución:** El número de moles de hidrógeno obtenidos es:

$$\begin{aligned} n &= \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{700 \text{ torr} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ torr}} \cdot 200 \text{ ml} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K}} = \\ &= 7,488 \cdot 10^{-3} \text{ moles de H}_2 \end{aligned}$$

Todo este hidrógeno procede de la reacción del ácido clorhídrico con el magnesio:



Por tanto, la cantidad de magnesio presente en la muestra es:

$$7,488 \cdot 10^{-3} \text{ moles H}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol Mg}}{1 \text{ mol H}_2} \cdot \frac{24,312 \text{ g Mg}}{1 \text{ mol Mg}} = 0,182 \text{ g de Mg}$$

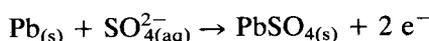
y los porcentajes correspondientes a ambos elementos son:

$$\% \text{ de Mg} = \frac{0,182 \text{ g Mg}}{2 \text{ g muestra}} \cdot 100 = \boxed{9,1 \% \text{ de Mg}}$$

$$\% \text{ de Cu} = (100 - 9,1) \% = \boxed{90,9 \% \text{ de Cu}}$$

- 14.40. *¿Cuántos gramos de plomo se consumirán en el ánodo durante el proceso de descarga de un acumulador de plomo, cuya capacidad es 10 amperios-hora?*

**Solución:** Durante la descarga del acumulador, en el ánodo tiene lugar el proceso de oxidación:

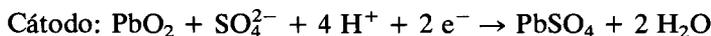
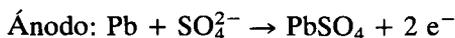


Por lo tanto:

$$m_{\text{Pb}} = 10 \text{ A} \cdot 1 \text{ h} \cdot \frac{3\,600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \cdot \text{s}} \cdot \frac{1 \text{ faraday}}{96\,500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Pb}}{2 \text{ faradays}} \cdot \frac{207,19 \text{ g Pb}}{1 \text{ mol Pb}} = \boxed{38,65 \text{ gramos de Pb}}$$

- 14.41. *Un acumulador de plomo suministra durante 6 horas una corriente de 0,50 A de intensidad. Calcular la masa de sulfato de plomo (II) que se ha formado en cada uno de sus electrodos.*

**Solución:** En el proceso de descarga de un acumulador de plomo, en cada uno de sus electrodos tienen lugar las siguientes reacciones:



Por cada 2 faradays de electricidad que suministra, se forma tanto en el ánodo como en el cátodo 1 mol de sulfato de plomo (II). Por tanto:

$$m_{\text{PbSO}_4} = 0,50 \text{ A} \cdot 6 \text{ h} \cdot \frac{3\,600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \cdot \text{s}} \cdot \frac{1 \text{ faraday}}{96\,500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol PbSO}_4}{2 \text{ faradays}} \cdot \frac{303,25 \text{ g PbSO}_4}{1 \text{ mol PbSO}_4} = \boxed{16,97 \text{ g PbSO}_4}$$

- 14.42. *Un acumulador de plomo contiene inicialmente 400 cm<sup>3</sup> de disolución 4 N de ácido sulfúrico. Si se descarga, suministrando una corriente de 5 A, calcular la concentración de su disolución ácida al cabo de 1 hora.*

**Solución:** El análisis de las reacciones que tienen lugar en este acumulador (véase problema anterior) pone de manifiesto que se consumen 2 moles de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por cada 2 faradays de electricidad que suministra. Por tanto, los moles de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> consumidos al producir durante 1 hora una corriente de 5 amperios serán:

$$5 \text{ A} \cdot 1 \text{ h} \cdot \frac{3\,600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \cdot \text{s}} \cdot \frac{1 \text{ faraday}}{96\,500 \text{ C}} \cdot \frac{2 \text{ moles de H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ faradays}} =$$

$$= 0,186 \text{ moles de H}_2\text{SO}_4$$

que corresponden a una disminución de la concentración inicial de ácido sulfúrico de:

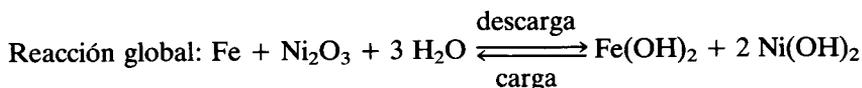
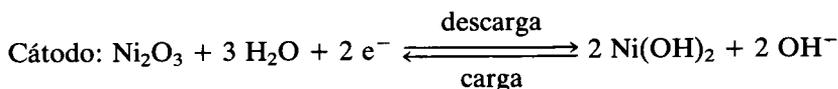
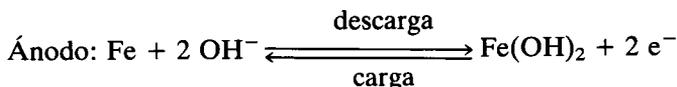
$$N = \frac{0,186 \text{ moles H}_2\text{SO}_4}{400 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{1\,000 \text{ cm}^3 \text{ disolución}}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{2 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 0,93 \text{ N}$$

Por consiguiente, la concentración final de la disolución será:

$$N' = 4 N - 0,93 N = \boxed{3,07 N}$$

14.43. *¿Qué cantidad de Fe y Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> debemos utilizar para construir un acumulador Edison de 5 amperios-hora de capacidad?*

**Solución:** Las reacciones que tienen lugar en el acumulador Edison, tanto en la descarga como en la carga, son:



De acuerdo con estas reacciones, 1 mol de Fe en el ánodo y 1 de Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el cátodo, originan en la descarga 2 faradays de electricidad. Por lo tanto:

$$m_{\text{Fe}} = 5 \text{ A} \cdot 1 \text{ h} \cdot \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \cdot \text{s}} \cdot \frac{1 \text{ faraday}}{96500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Fe}}{2 \text{ faradays}} \cdot \frac{55,85 \text{ g Fe}}{1 \text{ mol Fe}} = \boxed{5,21 \text{ g Fe}}$$

$$m_{\text{Ni}_2\text{O}_3} = 5 \text{ A} \cdot 1 \text{ h} \cdot \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \cdot \text{s}} \cdot \frac{1 \text{ faraday}}{96500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ni}_2\text{O}_3}{2 \text{ faradays}} \cdot \frac{165,42 \text{ g Ni}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Ni}_2\text{O}_3} = \boxed{15,43 \text{ g Ni}_2\text{O}_3}$$

14.44. (\*) *Es frecuente la confusión al colocar los signos de los electrodos catódico y anódico, porque son justamente contrarios según se trate de un fenómeno de electrólisis o de pila voltaica. Sin embargo, no hay ambigüedad, puesto que —para cualquier tipo de fenómeno— el ánodo es aquel electrodo donde siempre se produce una oxidación. En relación con estos temas, se pide:*

- Dibujar sendos esquemas de una cuba electrolítica y una pila voltaica.*
- Escribir los procesos electroquímicos que suceden en los cuatro electrodos dibujados (en total, cuatro procesos).*
- ¿Cuándo se agota, en teoría, una pila voltaica?*

**Solución:**

- Los esquemas correspondientes aparecen dibujados en la figura 14.4.

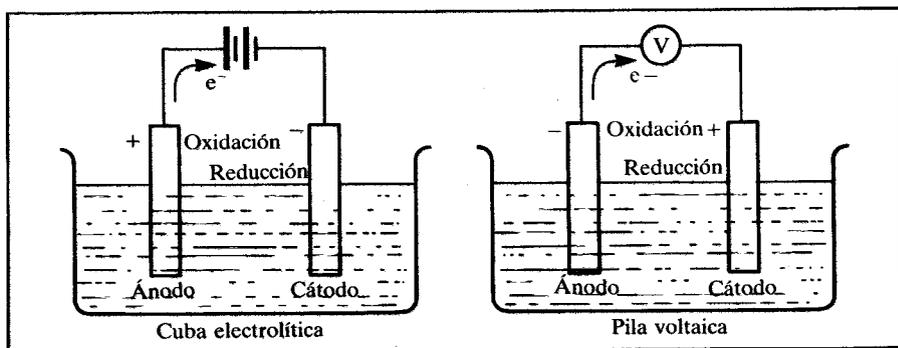


Fig. 14.4

b)

	Cuba electrolítica	Pila voltaica
Ánodo	$X^{n-} \rightarrow X + n e^{-}$	$X \rightarrow X^{n+} + n e^{-}$
Cátodo	$Y^{n+} + n e^{-} \rightarrow Y$	$Y^{n+} + n e^{-} \rightarrow Y$

c) En teoría, una pila voltaica se agota cuando se consumen los reactivos, momento en el cual su fuerza electromotriz se anula.

14.45. (\*) El esquema de la figura 14.5 representa una cuba electrolítica alimentada por una batería de automóvil. En esta última tienen lugar los siguientes procesos electródicos:

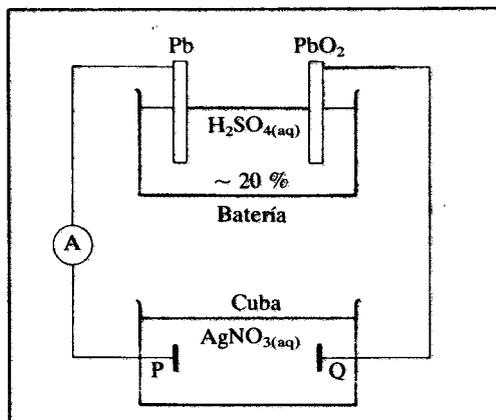
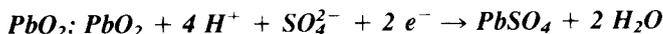


Fig. 14.5

- a) Razonar en qué electrodo, P o Q, de la cuba se está depositando plata.  
 b) ¿Cuántos faradays deben atravesar la cuba para que se depositen 0,200 gramos de plata?

- c) Dicha cantidad de plata se ha depositado durante 7 min 26 s, siendo 0,400 A la indicación del amperímetro durante el proceso. Determinar con estos datos la carga del electrón.

Masa atómica de la plata, 108; Número de Avogadro,  $N_o = 6,02 \cdot 10^{23}$  partículas/mol.

**Solución:**

- a) El polo negativo de la batería (ánodo, en el que se produce la oxidación) es el electrodo de Pb. Por tanto, el electrodo negativo de la cuba es el P, y en él se produce un depósito de plata metálica.

b)

$$0,200 \text{ g Ag} \cdot \frac{1 \text{ eq-g Ag}}{108 \text{ g Ag}} \cdot \frac{1 \text{ faraday}}{1 \text{ eq-g Ag}} = \boxed{1,85 \cdot 10^{-3} \text{ faradays}}$$

- c)  $1,85 \cdot 10^{-3}$  faradays equivalen a:

$$1,85 \cdot 10^{-3} \text{ faradays} \cdot \frac{1 \text{ mol electrones}}{1 \text{ faraday}} \cdot \frac{6,02 \cdot 10^{23} \text{ electrones}}{1 \text{ mol electrones}} = \\ = 1,114 \cdot 10^{21} \text{ electrones}$$

Por otra parte:  $Q = I \cdot t = 0,400 \text{ A} \cdot 446 \text{ s} = 178,4 \text{ C}$ .

Por consiguiente, la carga del electrón será:

$$\frac{178,4 \text{ C}}{1,114 \cdot 10^{21} \text{ electrones}} = \boxed{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C/electrón}}$$

- 14.46. (\*) Dos cubas electrolíticas, conteniendo sendas disoluciones acuosas de nitrato de plata y sulfato de hierro (II), están conectadas en serie. Pasa la corriente durante un cierto tiempo y se deposita en el cátodo de la primera 0,810 gramos de plata metálica.

- a) ¿Qué cantidad de electricidad ha atravesado las cubas? Expresarla en coulombios y en faradays.  
b) ¿Qué cantidad de hierro metálico se deposita en el cátodo de la segunda? Expresarla en equivalentes químicos y en gramos.

Masas atómicas: Fe, 56; Ag, 108.

**Solución:**

a)

$$Q = 0,810 \text{ g Ag} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}}{108 \text{ g Ag}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g Ag}}{1 \text{ mol Ag}} \cdot \frac{1 \text{ faraday}}{1 \text{ eq-g Ag}} = \\ = \boxed{7,5 \cdot 10^{-3} \text{ faradays}} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ faradays} \cdot \frac{96\,500 \text{ C}}{1 \text{ faraday}} = \\ = \boxed{723,75 \text{ C}}$$

b)

$$m_{\text{Fe}} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ faradays} \cdot \frac{1 \text{ eq-g Fe}}{1 \text{ faraday}} = \boxed{7,5 \cdot 10^{-3} \text{ eq-g de Fe}} =$$
$$= 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ eq-g Fe} \cdot \frac{1 \text{ mol Fe}}{2 \text{ eq-g Fe}} \cdot \frac{56 \text{ g Fe}}{1 \text{ mol Fe}} = \boxed{0,210 \text{ gramos Fe}}$$

- 14.47. *La misma cantidad de electricidad que libera 0,6474 gramos de plata pasa a través de una disolución de sal de oro, depositando 0,3942 gramos del citado metal. El peso equivalente de la plata es 107,9. Calcular el peso equivalente del oro. Determinar, asimismo, el estado de oxidación del oro en dicha sal.*

**Solución:** Aplicando la segunda ley de la electrólisis de Faraday («Las masas de distintas sustancias liberadas por la misma cantidad de electricidad son directamente proporcionales a sus pesos equivalentes»), tenemos:

$$\frac{0,6474 \text{ g Ag}}{107,9 [P_{\text{eq(Ag)}}]} = \frac{0,394 \text{ g Au}}{P_{\text{eq(Au)}}}$$

de donde:

$$\boxed{P_{\text{eq(Au)}} = 65,67}$$

Como la masa atómica del oro es 197, su estado de oxidación en dicha sal es:

$$\frac{197}{65,67} = \boxed{+ 3}$$

- 14.48. *Se verifica la electrólisis de una disolución que contiene 5 gramos de un sulfato metálico. Los electrodos son de platino y el metal es divalente. En serie con la anterior se pone otra que contiene disolución de  $\text{CuSO}_4$  y cátodo de cobre metálico, observándose un aumento en el peso del cátodo de 1,937 gramos. Calcular la masa atómica del metal cuyo sulfato se ha electrolizado, sabiendo que se depositaron 2 gramos de él en el cátodo.*

**Solución:** Apliquemos la segunda ley de la electrólisis, teniendo en cuenta que el peso equivalente del cobre es:

$$P_{\text{eq(Cu)}} = \frac{A_{\text{(Cu)}}}{\text{Val}} = \frac{63,54}{2} = 31,77$$

$$\frac{1,937 \text{ g Cu}}{31,77 [P_{\text{eq(Cu)}}]} = \frac{2 \text{ g M}}{P_{\text{eq(M)}}}$$

De aquí resulta:  $P_{\text{eq(M)}} = 32,8$ , y como el metal es divalente, tenemos:

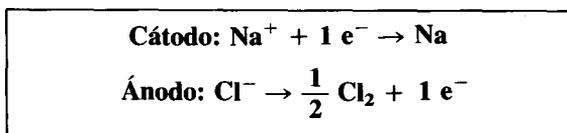
$$A = 32,8 \cdot 2 = \boxed{65,6}$$

- 14.49. ¿Qué cantidad de sodio se puede obtener en media hora con una corriente de 15 A? Si se utiliza como electrólito cloruro de sodio fundido, escribir las reacciones correspondientes a los dos electrodos.

**Solución:**

$$m_{\text{Na}} = 15 \text{ A} \cdot 0,5 \text{ h} \cdot \frac{3\,600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \cdot \text{s}} \cdot \frac{1 \text{ faraday}}{96\,500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g Na}}{1 \text{ faraday}} \cdot \frac{23 \text{ g Na}}{1 \text{ eq-g Na}} = \boxed{6,43 \text{ gramos de Na}}$$

Las reacciones que tienen lugar en los dos electrodos son:



- 14.50. Al electrolizar una disolución de cierto metal con una corriente de 3 A durante 10 horas, se depositaron 36,5696 gramos. Determinar el peso equivalente de dicho metal.

**Solución:** De acuerdo con las leyes de la electrólisis, tenemos:

$$P_{\text{eq}} = \frac{m \cdot 96\,500}{I \cdot t} = \frac{36,5696 \text{ g} \cdot 96\,500 \frac{\text{C}}{\text{eq-g}}}{3 \text{ A} \cdot 10 \text{ h} \cdot \frac{3\,600 \text{ s}}{1 \text{ h}}} = \boxed{32,67 \frac{\text{g}}{\text{eq-g}}}$$

- 14.51. Al efectuar la electrólisis de una disolución de ácido clorhídrico se desprende cloro en el ánodo. ¿Qué volumen de cloro, a 1 atm y 25 °C, se desprenderá al pasar 50 000 C de carga?

**Solución:** El número de moles de cloro que se desprenden es:

$$n = 50\,000 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ faraday}}{96\,500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g Cl}_2}{1 \text{ faraday}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ eq-g Cl}_2} =$$

$$= 0,259 \text{ moles de Cl}_2$$

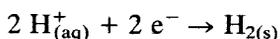
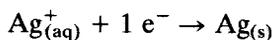
los cuales ocupan un volumen:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,259 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ atm}} =$$

$$= \boxed{6,33 \text{ l de Cl}_2}$$

- 14.52. *Tenemos dos cubas electrolíticas que contienen disoluciones acuosas de nitrato de plata y de ácido sulfúrico, respectivamente. Al pasar una corriente eléctrica simultáneamente por ambas, en la primera se depositan 0,093 gramos de plata. ¿Qué volumen de hidrógeno, medido en condiciones normales, se desprende en la segunda?*

**Solución:** Los procesos de reducción que tienen lugar en los cátodos de ambas cubas electrolíticas son:



Al pasar la misma corriente eléctrica durante el mismo tiempo a través de ambas disoluciones, se depositarán dos moles de plata por cada mol de hidrógeno que se desprenda. El número de moles de plata depositados es:

$$n_{\text{Ag}} = 0,093 \text{ g Ag} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}}{107,87 \text{ g Ag}} = 8,62 \cdot 10^{-4} \text{ moles de Ag}$$

Por tanto, se desprenderán:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{8,62 \cdot 10^{-4} \text{ moles}}{2} = 4,31 \cdot 10^{-4} \text{ moles de H}_2$$

El volumen que ocupa este hidrógeno, en condiciones normales, es:

$$\begin{aligned} V &= 4,31 \cdot 10^{-4} \text{ moles H}_2 \cdot \frac{22,414 \text{ l H (c.n.)}}{1 \text{ mol H}_2} \cdot \frac{1 \text{ 000 cm}^3 \text{ H}_2}{1 \text{ l H}_2} = \\ &= \boxed{9,66 \text{ cm}^3 \text{ de H}_2 \text{ (c.n.)}} \end{aligned}$$

- 14.53. *Se desea conocer la intensidad de la corriente necesaria para depositar en 2 horas la plata contenida en 50 ml de una disolución de nitrato de plata, de la cual 20 ml producen 0,56 gramos de precipitado de cloruro de plata, al tratarlos con suficiente cantidad de ácido clorhídrico.*

**Solución:** La cantidad de plata contenida en los 50 ml de disolución es:

$$m_{\text{Ag}} = 50 \text{ ml} \cdot \frac{0,56 \text{ g AgCl}}{20 \text{ ml}} \cdot \frac{107,87 \text{ g Ag}}{143,32 \text{ g AgCl}} = 1,054 \text{ g de Ag}$$

Aplicando las leyes de la electrólisis de Faraday, tenemos:

$$I = \frac{m \cdot 96 \text{ 500}}{P_{\text{eq}} \cdot t} = \frac{1,054 \text{ g} \cdot 96 \text{ 500} \frac{\text{C}}{\text{eq-g}}}{107,87 \frac{\text{g}}{\text{eq-g}} \cdot 2 \text{ h} \cdot \frac{3 \text{ 600 s}}{1 \text{ h}}} = \boxed{0,13 \text{ A}}$$

- 14.54. *Indicar los procesos que tienen lugar en las siguientes cubas electrolíticas, suponiendo siempre una concentración 1 M de las disoluciones electrolíticas empleadas:*

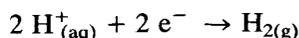
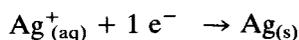
Electrólito	Electrodos	Procesos	
		Ánodo	Cátodo
$KNO_3$	Pt	—	—
$CuCl_2$	Cu	—	—
$CdCl_2 + HCl$	Cd	—	—
$CuSO_4$	Pt	—	—

**Solución:**

Electrólito	Electrodos	Procesos	
		Ánodo	Cátodo
$KNO_3$	Pt	$O_2$	$H_2$
$CuCl_2$	Cu	se disuelve	Cu
$CdCl_2 + HCl$	Cd	se disuelve	Cd
$CuSO_4$	Pt	$O_2$	Cu

- 14.55. Tenemos dos vasijas: una conteniendo una disolución de nitrato de plata y otra con ácido sulfúrico diluido. Al pasar una corriente eléctrica simultáneamente a través de ambas disoluciones, en la primera se depositan 0,093 gramos de plata y en la segunda se desprenden 9,6 cm<sup>3</sup> de hidrógeno, medidos en condiciones normales. ¿Cuál es la masa atómica de la plata?

**Solución:** Los procesos de reducción que tienen lugar en los cátodos de ambas vasijas son:



Al pasar la misma corriente eléctrica durante el mismo tiempo a través de ambas disoluciones, se depositarán dos moles de plata por cada mol de hidrógeno que se desprenda. De acuerdo con los datos del problema, el número de moles de hidrógeno desprendidos es:

$$n_{H_2} = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ l}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 273 \text{ K}} = 4,288 \cdot 10^{-4} \text{ moles de } H_2$$

Se depositarán, por lo tanto:

$$n_{Ag} = 2 \cdot 4,288 \cdot 10^{-4} \text{ moles} = 8,577 \cdot 10^{-4} \text{ moles de } Ag$$

Con esto, ya podemos calcular la masa atómica de la plata:

$$A_{(Ag)} = \frac{0,093 \text{ g}}{8,577 \cdot 10^{-4} \text{ moles}} = 108,4 \text{ g/mol}$$

**La masa atómica de la plata es 108,4.**

14.56. Una disolución de sulfato de cobre (II), que contiene 0,400 gramos de ion  $\text{Cu}^{2+}$ , se electroliza entre electrodos de platino hasta que la totalidad del cobre queda depositado en el cátodo; se continúa después la electrólisis 7 minutos más. Durante la electrólisis el volumen de disolución se mantiene en  $100 \text{ cm}^3$ , y la intensidad de la corriente vale durante todo el proceso 1,20 A. Supongamos que el rendimiento de la corriente es del 100 %.

- Hallar el tiempo necesario para conseguir el depósito completo del cobre.
- Describir muy sucintamente lo que ocurre en el ánodo mientras dura el depósito del cobre, y lo que sucede después, en los 7 minutos siguientes, en cada uno de los electrodos.
- Determinar el volumen total de gases, medidos en condiciones normales, que se desprenden en los electrodos durante toda la electrólisis.
- Hallar el pH final de la disolución, suponiendo que la disociación del ácido sulfúrico sea total.

**Solución:**

a)

$$t = \frac{0,400 \text{ g Cu} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,54 \text{ g Cu}} \cdot \frac{2 \text{ eq-g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} \cdot \frac{1 \text{ faraday}}{1 \text{ eq-g Cu}} \cdot \frac{96\,500 \text{ C}}{1 \text{ faraday}} \cdot \frac{1 \text{ A} \cdot \text{s}}{1 \text{ C}}}{1,20 \text{ A}} =$$

$$= \boxed{1\,013 \text{ s} = 16 \text{ min } 53 \text{ s}}$$

También se puede aplicar la fórmula:  $m = \frac{P_{\text{eq}} \cdot I \cdot t}{96\,500}$ , de donde:

$$t = \frac{m \cdot 96\,500}{P_{\text{eq}} \cdot I} = \frac{0,400 \text{ g} \cdot 96\,500 \frac{\text{C}}{\text{eq-g}}}{\frac{63,54}{2} \frac{\text{g}}{\text{eq-g}} \cdot 1,20 \text{ A}} =$$

$$= \boxed{1\,013 \text{ s} = 16 \text{ min } 53 \text{ s}}$$

- b) Durante el depósito de cobre sucede que el anión  $\text{SO}_4^{2-}$ , en su camino hacia el ánodo, capta protones del agua, dando origen a aniones hidróxido, que se descargan en el ánodo:



En consecuencia, durante el depósito de cobre, en el ánodo se desprende oxígeno.

Después de haberse depositado todo el cobre, lo que tenemos realmente es una disolución acuosa de ácido sulfúrico. Por tanto, al proseguir la electrólisis, se desprenderán, hidrógeno en el cátodo y oxígeno en el ánodo.

- c) En el cátodo se desprende hidrógeno durante  $7 \text{ min} = 420 \text{ s}$ . El número de moles de hidrógeno desprendidos es:

$$n_{\text{H}_2} = 1,20 \text{ A} \cdot 420 \text{ s} \cdot \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \cdot \text{s}} \cdot \frac{1 \text{ faraday}}{96\,500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g H}_2}{1 \text{ faraday}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \text{ eq-g H}_2} = 2,611 \cdot 10^{-3} \text{ moles de H}_2$$

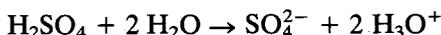
Por el contrario, en el ánodo se desprende oxígeno durante todo el tiempo:  $t = 1\,013 \text{ s} + 420 \text{ s} = 1\,433 \text{ s}$ . El número de moles de oxígeno desprendidos es:

$$n_{\text{O}_2} = 1,20 \text{ A} \cdot 1\,433 \text{ s} \cdot \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \cdot \text{s}} \cdot \frac{1 \text{ faraday}}{96\,500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g O}_2}{1 \text{ faraday}} \cdot \frac{1 \text{ mol O}_2}{4 \text{ eq-g O}_2} = 4,455 \cdot 10^{-3} \text{ moles de O}_2$$

Por consiguiente, durante toda la electrólisis se desprenden en los electrodos:  $2,611 \cdot 10^{-3}$  moles de  $\text{H}_2$  +  $4,455 \cdot 10^{-3}$  moles de  $\text{O}_2 = 7,066 \cdot 10^{-3}$  moles gaseosos, que, en condiciones normales, ocupan un volumen:

$$V = 7,066 \cdot 10^{-3} \text{ moles gas} \cdot \frac{22,414 \text{ l (c.n.)}}{1 \text{ mol gas}} = \boxed{0,1584 \text{ l (c.n.)}}$$

- d) Al final de la electrólisis tendremos una disolución acuosa de ácido sulfúrico, que, de acuerdo con el enunciado del problema, vamos a suponer totalmente disociado:



La concentración de catión hidronio en dicha disolución será:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0,400 \text{ g Cu}}{100 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{1\,000 \text{ cm}^3 \text{ disolución}}{1 \text{ l disolución}}$$

$$\cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,54 \text{ g Cu}} \cdot \frac{1 \text{ mol SO}_4^{2-}}{1 \text{ mol Cu}} \cdot \frac{2 \text{ moles H}_3\text{O}^+}{1 \text{ mol SO}_4^{2-}} = 0,126 \frac{\text{moles H}_3\text{O}^+}{\text{litró}}$$

Calculemos, por último, el pH de la disolución:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,126 = \boxed{0,90}$$

14.57. *Electrolizamos 120 gramos de una disolución acuosa de sulfato de potasio al 15 %, haciendo pasar durante 10 horas una corriente de 5 A de intensidad. Calcular:*

- la masa de agua descompuesta electrolíticamente en sus elementos;*
- la concentración, en tanto por ciento, de la disolución, una vez finalizada la electrólisis.*

**Solución:**

a)

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \text{ A} \cdot 10 \text{ h} \cdot \frac{3\,600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \cdot \text{s}} \cdot \frac{1 \text{ faraday}}{96\,500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g H}_2\text{O}}{1 \text{ faraday}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{2 \text{ eq-g H}_2\text{O}} \cdot \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = \boxed{16,79 \text{ g de H}_2\text{O}}$$

b) Al descomponerse electrolíticamente 16,79 gramos de agua, la masa de la disolución quedará reducida a  $120 \text{ g} - 16,79 \text{ g} = 103,21 \text{ g}$ . En consecuencia, la concentración de la disolución, en tanto por ciento, será:

$$\% = \frac{120 \text{ g disolución} \cdot \frac{15 \text{ g K}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g disolución}}}{103,21 \text{ g disolución}} \cdot 100 = \boxed{17,44 \%}$$

14.58. Una célula electrolítica contiene  $1\,000 \text{ cm}^3$  de una disolución de sulfato de cobre (II). Se hace pasar una corriente de  $2 \text{ A}$  durante  $10 \text{ horas}$ , al cabo de las cuales se ha depositado completamente todo el cobre. ¿Cuál era la molaridad de la disolución inicial de sulfato de cobre (II)?

**Solución:** El número de moles de cobre depositados es:

$$n_{\text{Cu}} = 2 \text{ A} \cdot 10 \text{ h} \cdot \frac{3\,600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \cdot \text{s}} \cdot \frac{1 \text{ faraday}}{96\,500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g Cu}}{1 \text{ faraday}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{2 \text{ eq-g Cu}} = 0,373 \text{ moles de Cu}$$

Ya que el cobre se depositó en su totalidad, inicialmente había  $0,373$  moles de  $\text{CuSO}_4$ , contenidos en  $1\,000 \text{ cm}^3$  de disolución. Por consiguiente, la molaridad de dicha disolución era:

$$M = \frac{0,373 \text{ moles de CuSO}_4}{1\,000 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{1\,000 \text{ cm}^3 \text{ disolución}}{1 \text{ l disolución}} = \boxed{0,373 \text{ M}}$$

14.59. (\*) Con la corriente continua de  $10 \text{ amperios}$  se electroliza una disolución de sulfato de cinc; al cabo de  $15 \text{ minutos}$  la cantidad de metal depositada en el cátodo es de  $3,0485 \text{ gramos}$ .

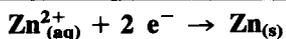
a) Escribir las reacciones que tienen lugar.

b) Calcular la masa atómica del cinc.

c) Sabiendo que la carga del electrón es  $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ , calcular el número de Avogadro.

**Solución:**

a) La reacción que tiene lugar en el cátodo es:



b)

$$A_{(\text{Zn})} = \frac{3,0485 \text{ g Zn}}{10 \text{ A} \cdot 15 \text{ min} \cdot \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \cdot \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \cdot \text{s}} \cdot \frac{1 \text{ faraday}}{96\,500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g Zn}}{1 \text{ faraday}} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{2 \text{ eq-g Zn}}} =$$

$$= \boxed{65,37 \text{ g/mol}}$$

c)

$$N_o = \frac{10 \text{ A} \cdot 15 \text{ min} \cdot \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \cdot \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \cdot \text{s}}}{3,0485 \text{ g Zn}} \cdot \frac{65,37 \text{ g Zn}}{1 \text{ mol Zn}} \cdot \frac{1 \text{ electrón}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ át Zn}}{2 \text{ electrones}} = \boxed{6,03 \cdot 10^{23} \text{ át/mol}}$$

14.60. Durante 3 horas se hace pasar una corriente constante a través de disoluciones de  $\text{AgNO}_3$  y  $\text{CuSO}_4$  colocadas en serie, y se deposita en el cátodo de la primera 0,60 gramos de plata metálica. Se pide:

- ¿Cuántos culombios pasan a través de las dos disoluciones?
- ¿Cuántos gramos de cobre metálico se depositan?
- Calcular el volumen de oxígeno seco producido en condiciones normales.
- ¿Cuál fue el amperaje durante la electrólisis?

**Solución:**

a)

$$Q = 0,60 \text{ g Ag} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}}{107,8 \text{ g Ag}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g Ag}}{1 \text{ mol Ag}} \cdot \frac{1 \text{ faraday}}{1 \text{ eq-g Ag}} \cdot \frac{96\,500 \text{ C}}{1 \text{ faraday}} =$$

$$= \boxed{536,6 \text{ C}}$$

b) Apliquemos la segunda ley de Faraday de la electrólisis, teniendo en cuenta que el peso equivalente de la plata es 107,9 y el del cobre, 31,77:

$$\frac{0,60 \text{ g Ag}}{107,9 [\text{P}_{\text{eq}(\text{Ag})}]} = \frac{m_{\text{Cu}}}{31,77 [\text{P}_{\text{eq}(\text{Cu})}]}$$

Se obtiene:

$$\boxed{m_{\text{Cu}} = 0,177 \text{ g de Cu}}$$

c)

$$V_{O_2} = 0,60 \text{ g Ag} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}}{107,9 \text{ g Ag}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g Ag}}{1 \text{ mol Ag}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g O}_2}{1 \text{ eq-g Ag}} \cdot \frac{1 \text{ mol O}_2}{4 \text{ eq-g O}_2} \cdot \frac{22,414 \text{ l O}_2 \text{ (c.n.)}}{1 \text{ mol O}_2} = 3,116 \cdot 10^{-2} \text{ l O}_2 \text{ (c.n.)} =$$

$$= \boxed{31,16 \text{ cm}^3 \text{ O}_2 \text{ (c.n.)}}$$

d)

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{536,6 \text{ C}}{10\,800 \text{ s}} = 0,04969 \text{ A} \approx \boxed{0,05 \text{ A}}$$

14.61. Se va a platear electrolíticamente una superficie metálica de  $12,5 \text{ cm}^2$  hasta conseguir un recubrimiento de  $1 \text{ mm}$  de espesor, utilizando una intensidad de corriente de  $0,5 \text{ A}$ . La densidad de la plata es  $10,5 \text{ g/cm}^3$ , su masa atómica  $108$  y el valor del faraday  $96\,500 \text{ C}$ . Calcular:

- la cantidad de electricidad necesaria;
- el tiempo que durará la electrólisis;
- la energía eléctrica, en kW-h, gastada durante el proceso, si la tensión es de  $4 \text{ voltios}$  y el rendimiento de la operación del  $100 \%$ .

**Solución:**

a) El volumen de plata depositado es:

$$V = 12,5 \text{ cm}^2 \cdot 1 \text{ mm} \cdot \frac{1 \text{ cm}}{10 \text{ mm}} = 1,25 \text{ cm}^3$$

y su masa:

$$m = V \cdot \rho = 1,25 \text{ cm}^3 \cdot 10,5 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 13,125 \text{ g}$$

Apliquemos, ahora, la ecuación de la electrólisis:

$$m = \frac{P_{\text{eq}} \cdot I \cdot t}{96\,500} = \frac{P_{\text{eq}} \cdot Q}{96\,500}$$

Resulta:

$$Q = \frac{m \cdot 96\,500}{P_{\text{eq}}} = \frac{13,125 \text{ g} \cdot 96\,500 \text{ C/eq-g}}{108 \text{ g/eq-g}} = \boxed{11\,730 \text{ C}}$$

También se puede efectuar el cálculo en una sola etapa de la forma siguiente:

$$Q = 12,5 \text{ cm}^2 \cdot 1 \text{ mm} \cdot \frac{1 \text{ cm}}{10 \text{ mm}} \cdot \frac{10,5 \text{ g Ag}}{1 \text{ cm}^3} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}}{108 \text{ g Ag}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g Ag}}{1 \text{ mol Ag}} \cdot \frac{1 \text{ faraday}}{1 \text{ eq-g Ag}} \cdot \frac{96\,500 \text{ C}}{1 \text{ faraday}} = \boxed{11\,730 \text{ C}}$$

b) Como  $Q = I \cdot t$ , resulta:

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{11\,730\text{ C}}{0,5\text{ A}} = \boxed{23\,460\text{ s} = 6\text{ h } 31\text{ min}}$$

c)

$$W = Q \cdot \Delta V = 11\,730\text{ C} \cdot 4\text{ V} = 46\,920\text{ J} = 46\,920\text{ J} \cdot \frac{1\text{ kW-h}}{3,6 \cdot 10^6\text{ J}} =$$

$$= \boxed{0,013\text{ kW-h}}$$

14.62. *Por electrólisis de una disolución de  $\text{AgNO}_3$  se desea platear una medalla de  $5,73\text{ cm}^2$  de superficie. Si la intensidad de la corriente es de  $0,2\text{ A}$ , ¿cuánto tiempo debe efectuarse la electrólisis para que el espesor del baño de plata sea de  $75\ \mu\text{m}$ ? La densidad de la plata es  $10,5\text{ g/cm}^3$ .*

**Solución:** La cantidad de electricidad necesaria para el plateado es:

$$Q = 5,73\text{ cm}^2 \cdot 7,5 \cdot 10^{-3}\text{ cm} \cdot \frac{10,5\text{ g Ag}}{1\text{ cm}^3} \cdot \frac{1\text{ mol Ag}}{107,9\text{ g Ag}} \cdot$$

$$\cdot \frac{1\text{ eq-g Ag}}{1\text{ mol Ag}} \cdot \frac{1\text{ faraday}}{1\text{ eq-g Ag}} \cdot \frac{96\,500\text{ C}}{1\text{ faraday}} = 403,56\text{ C}$$

Como  $Q = I \cdot t$ , resulta:

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{403,56\text{ C}}{0,2\text{ A}} = \boxed{2\,018\text{ s} = 33\text{ min } 38\text{ s}}$$

14.63. *A través de una cuba electrolítica que contiene  $800\text{ cm}^3$  de una disolución  $0,50\text{ M}$  de  $\text{BaCl}_2$  circula durante 12 horas una corriente de  $1\text{ A}$  de intensidad. Calcular la molaridad de la disolución finalizada la electrólisis.*

**Solución:** Inicialmente existen en la disolución:

$$800\text{ cm}^3\text{ disolución} \cdot \frac{1\text{ l disolución}}{1\,000\text{ cm}^3\text{ disolución}} \cdot \frac{0,50\text{ moles BaCl}_2}{1\text{ l disolución}} =$$

$$= 0,40\text{ moles de BaCl}_2$$

El número de moles de  $\text{BaCl}_2$  descompuestos durante la electrólisis es:

$$1\text{ A} \cdot 12\text{ h} \cdot \frac{3\,600\text{ s}}{1\text{ h}} \cdot \frac{1\text{ C}}{1\text{ A} \cdot \text{s}} \cdot \frac{1\text{ faraday}}{96\,500\text{ C}} \cdot \frac{1\text{ eq-g BaCl}_2}{1\text{ faraday}} \cdot$$

$$\cdot \frac{1\text{ mol BaCl}_2}{2\text{ eq-g BaCl}_2} = 0,224\text{ moles de BaCl}_2$$

Por tanto, al final de la electrólisis el número de moles de  $\text{BaCl}_2$  que permanecen en la disolución será:

$$0,40 \text{ moles} - 0,224 \text{ moles} = 0,176 \text{ moles de } \text{BaCl}_2$$

siendo la molaridad de la disolución:

$$M = \frac{0,176 \text{ moles de } \text{BaCl}_2}{800 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{1 \text{ 000 cm}^3 \text{ disolución}}{1 \text{ l disolución}} = \boxed{0,22 \text{ M}}$$

- 14.64. *Se pide saber lo que cuesta depositar 400 gramos de cobre sobre un molde, si la diferencia de potencial entre los electrodos de la cuba de galvanoplastia utilizada es 3,5 V y el precio de la energía eléctrica es de 10 PTA/kW-h. (Considérese un rendimiento del 60 %.)*

**Solución:** La cantidad de electricidad necesaria para depositar los 400 gramos de cobre es:

$$Q = 400 \text{ g Cu} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,54 \text{ g Cu}} \cdot \frac{2 \text{ eq-g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} \cdot \frac{1 \text{ faraday}}{1 \text{ eq-g Cu}} \cdot \frac{96 \text{ 500 C}}{1 \text{ faraday}} \cdot \frac{100}{60} = 2,025 \cdot 10^6 \text{ C}$$

siendo la energía eléctrica consumida:

$$W = Q \cdot \Delta V = 2,025 \cdot 10^6 \text{ C} \cdot 3,5 \text{ V} = 7,0875 \cdot 10^6 \text{ J} = 1,97 \text{ kW-h}$$

El coste será por lo tanto:

$$C = 1,97 \text{ kW-h} \cdot \frac{10 \text{ PTA}}{1 \text{ kW-h}} = \boxed{19,7 \text{ PTA}}$$

- 14.65. *Se puede obtener permanganato de potasio por oxidación anódica del manganeso de potasio en disolución alcalina. Utilizamos, para ello, una cuba cuyos ánodos tienen una superficie de 3 000  $\text{cm}^2$ , haciendo pasar a través de ella, durante 8 horas, una densidad de corriente de 10  $\text{A}/\text{dm}^2$ . Calcular la cantidad de permanganato de potasio que se obtiene. El rendimiento de corriente es del 65 %.*

**Solución:** El proceso de oxidación es:



Por tanto:

$$m = 10 \frac{\text{A}}{\text{dm}^2} \cdot \frac{1 \text{ dm}^2}{100 \text{ cm}^2} \cdot 3 \text{ 000 cm}^2 \cdot 8 \text{ h} \cdot \frac{3 \text{ 600 s}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \cdot \text{s}} \cdot \frac{65}{100} \cdot \frac{1 \text{ faraday}}{96 \text{ 500 C}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g KMnO}_4}{1 \text{ faraday}} \cdot \frac{1 \text{ mol KMnO}_4}{1 \text{ eq-g KMnO}_4} \cdot \frac{158 \text{ g KMnO}_4}{1 \text{ mol KMnO}_4} \cdot \frac{1 \text{ kg KMnO}_4}{1 \text{ 000 g KMnO}_4} = \boxed{9,195 \text{ kg de KMnO}_4}$$

- 14.66. En medio ácido, el  $\text{Cr}^{3+}$  se puede oxidar electrolíticamente para obtener ácido crómico. Calcular el consumo energético de tal proceso, expresado en kW-h/kg de  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , en el caso de aplicar un voltaje de 4 V. Considérese un rendimiento de corriente del 70 %.

**Solución:**

El proceso de oxidación es:



La cantidad de electricidad necesaria para obtener 1 kg de ácido crómico es:

$$\begin{aligned} Q &= 1 \text{ kg H}_2\text{CrO}_4 \cdot \frac{1 \text{ 000 g H}_2\text{CrO}_4}{1 \text{ kg H}_2\text{CrO}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{CrO}_4}{118 \text{ g H}_2\text{CrO}_4} \cdot \\ &\cdot \frac{3 \text{ eq-g H}_2\text{CrO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{CrO}_4} \cdot \frac{1 \text{ faraday}}{1 \text{ eq-g H}_2\text{CrO}_4} \cdot \frac{96 \text{ 500 C}}{1 \text{ faraday}} \cdot \frac{100}{70} = \\ &= 3,505 \cdot 10^6 \text{ C} \end{aligned}$$

y la energía consumida:

$$W = Q \cdot \Delta V = 3,505 \cdot 10^6 \text{ C} \cdot 4 \text{ V} = 1,402 \cdot 10^7 \text{ J} = 3,894 \text{ kW-h}$$

Por tanto:

$W = 3,894 \text{ kW-h/kg de H}_2\text{CrO}_4$
--

- 14.67. Queremos recubrir con 0,150 gramos de latón (67 % de Cu y 33 % de Zn) una lámina de hierro de  $50 \text{ cm}^2$  de superficie, y con tal objeto se introduce como cátodo en un baño cianurado de  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , procediendo luego a electrolizar durante 40 minutos con una densidad de corriente de  $0,4 \text{ A/dm}^2$ . Calcular el rendimiento de la corriente.

**Solución:** La cantidad teórica de electricidad necesaria para obtener 0,150 gramos de latón es:

$$\begin{aligned} &\left[ 0,150 \text{ g latón} \cdot \frac{67 \text{ g Cu}}{100 \text{ g latón}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,54 \text{ g Cu}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} + \right. \\ &+ 0,150 \text{ g latón} \cdot \frac{33 \text{ g Zn}}{100 \text{ g latón}} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,37 \text{ g Zn}} \cdot \left. \frac{2 \text{ eq-g Zn}}{1 \text{ mol Zn}} \right] \cdot \\ &\cdot \frac{1 \text{ faraday}}{1 \text{ eq-g}} \cdot \frac{96 \text{ 500 C}}{1 \text{ faraday}} = 298,78 \text{ C} \end{aligned}$$

En la práctica se emplearon:

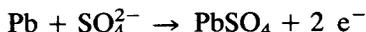
$$0,4 \frac{\text{A}}{\text{dm}^2} \cdot 50 \text{ cm}^2 \cdot \frac{1 \text{ dm}^2}{100 \text{ cm}^2} \cdot 40 \text{ min} \cdot \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} = 480 \text{ C}$$

Por tanto, el rendimiento de la corriente es:

$$\rho = \frac{298,78 \text{ C}}{480 \text{ C}} \cdot 100 = \boxed{62,25 \%}$$

- 14.68. *Una batería de automóvil consta de seis elementos en serie (para así producir una fuerza electromotriz de 12 V). En el momento del arranque del automóvil la batería produce una corriente de 200 A durante 1 s. ¿Qué masa de plomo se transforma en PbSO<sub>4</sub> durante dicha operación de arranque?*

**Solución:** En el ánodo tiene lugar el proceso:



La masa de plomo que se transforma en cada uno de los elementos es:

$$200 \text{ A} \cdot 1 \text{ s} \cdot \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \cdot \text{s}} \cdot \frac{1 \text{ faraday}}{96\,500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g Pb}}{1 \text{ faraday}} \cdot \frac{1 \text{ mol Pb}}{2 \text{ eq-g Pb}} \cdot \frac{207,19 \text{ g Pb}}{1 \text{ mol Pb}} = 0,2147 \text{ gramos de Pb}$$

Por consiguiente, la cantidad de plomo que se transforma en toda la batería es:

$$m = 6 \cdot 0,2147 \text{ g} = \boxed{1,29 \text{ gramos de Pb}}$$

- 14.69. *¿Cuáles de los siguientes metales podrían emplearse para proteger galvánicamente al hierro de la corrosión: cobre, níquel, magnesio, estaño, berilio, oro, platino, cinc, plomo?*

**Solución:** Se pueden emplear aquellos metales más activos que el hierro; es decir, aquellos que posean un potencial de reducción mayor que él. Tal es el caso del magnesio, berilio y cinc.

- 14.70. *Para proteger galvánicamente un depósito subterráneo de hierro se le suelda, mediante un hilo de cobre, una barra de magnesio de 5 kg. Suponiendo que la intensidad media de corriente que fluye entre ambos metales es de 0,2 A, calcular, de una forma aproximada, el tiempo que tardará en consumirse la barra de magnesio.*

**Solución:**

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{5 \text{ kg Mg} \cdot \frac{1\,000 \text{ g Mg}}{1 \text{ kg Mg}} \cdot \frac{1 \text{ mol Mg}}{24,312 \text{ g Mg}} \cdot \frac{2 \text{ eq-g Mg}}{1 \text{ mol Mg}} \cdot \frac{1 \text{ faraday}}{1 \text{ eq-g Mg}} \cdot \frac{96\,500 \text{ C}}{1 \text{ faraday}}}{0,2 \text{ A}} \approx \boxed{2 \cdot 10^8 \text{ s} \approx 6,3 \text{ años}}$$

# 15. REACCIONES DE PRECIPITACIÓN

## FORMULARIO-RESUMEN

### PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

Para una sal insoluble de estequiometría  $A_mB_n$ :  $A_mB_n(s) \rightleftharpoons mA_{(aq)}^{n+} + nB_{(aq)}^{m-}$

$$K_{ps} = [A_{(aq)}^{n+}]^m \cdot [B_{(aq)}^{m-}]^n$$

Si la sal es del tipo AB:  $AB(s) \rightleftharpoons A_{(aq)}^+ + B_{(aq)}^-$

$$K_{ps} = [A_{(aq)}^+] \cdot [B_{(aq)}^-]$$

Solubilidad:

$$S = \frac{[A^{n+}]}{m} = \frac{[B^{m-}]}{n}$$

Relación entre solubilidad y producto de solubilidad:

$$K_{ps} = (mS)^m \cdot (nS)^n = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n}$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{ps}}{m^m \cdot n^n}}$$

### FACTORES QUE INFLUYEN EN LA PRECIPITACIÓN

- Temperatura.
- Efecto del ion común.
- Efecto salino.
- Cambio de disolvente.

### DISOLUCIÓN DE PRECIPITADOS

- Formación de un ácido débil.
- Formación de una base débil.
- Proceso redox que cambie el número de oxidación de alguno de los iones que forman el precipitado.
- Formación de otro compuesto más insoluble.
- Formación de un complejo de estabilidad suficiente.

### COMPLEJOS, $ML_n$ (M = átomo central; L = ligando)

Ecuación de disociación	$ML_n \rightleftharpoons M + nL$	
Constante de inestabilidad, $K_i$	$K_i = \frac{[M] \cdot [L]^n}{[ML_n]}$	$K_e = \frac{1}{K_i}$
Constante de estabilidad, $K_e$	$K_e = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}$	

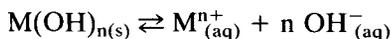
## 15. REACCIONES DE PRECIPITACIÓN

15.1. Señalar cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas:

- Como el cloruro de plata es una sal muy insoluble, una disolución saturada de cloruro de plata es muy concentrada.
- En toda disolución saturada de hidróxido de magnesio se cumple que:  $[Mg^{2+}]^2 \cdot [OH^-] = K_{ps}$ .
- En dicha disolución se cumple:  $[Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 < K_{ps}$ .
- Todos los hidróxidos insolubles se hacen aún más insolubles en medio alcalino.

**Solución:**

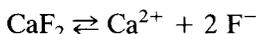
- Falso.** Precisamente, como el cloruro de plata es una sal muy insoluble, una disolución saturada de cloruro de plata es muy diluida.
- Falso.** La relación que se cumple es:  $[Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = K_{ps}$ .
- Falso,** por la misma razón apuntada en el apartado anterior.
- Cierto.** Un hidróxido cualquiera,  $M(OH)_n$ , en disolución, se disocia de acuerdo con la ecuación:



En medio alcalino, al aumentar la concentración de aniones  $OH^-$  el equilibrio anterior se desplaza hacia la izquierda, con lo que la solubilidad del hidróxido disminuirá.

15.2. Escribir las expresiones de los productos de solubilidad del fluoruro de calcio, sulfato de bario e hidróxido de magnesio.

**Solución:** Como para estas sales los equilibrios entre las fases sólidas y las disoluciones saturadas correspondientes son:



sus productos de solubilidad respectivos serán:

$K_{ps}(CaF_2) = [Ca^{2+}] \cdot [F^-]^2$
$K_{ps}(BaSO_4) = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$
$K_{ps}(Mg(OH)_2) = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2$

- 15.3. Sabiendo que el valor del producto de solubilidad del cloruro de plata es  $1,8 \cdot 10^{-10}$ , completar la siguiente tabla:

$[Ag^+]$ (moles/litro)	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$	—	—
$[Cl^-]$ (moles/litro)	—	—	$2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$

Solución:

$[Ag^+]$ (moles/litro)	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-9}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$
$[Cl^-]$ (moles/litro)	$4 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$

- 15.4. A  $20^\circ C$  la solubilidad del difluoruro de plomo es  $1,9 \cdot 10^{-3}$  moles/litro. Hallar el producto de solubilidad de esta sal a dicha temperatura.

**Solución:** El equilibrio entre el difluoruro de plomo en fase sólida y su disolución saturada es:



Por consiguiente, el producto de solubilidad de dicha sal es:

$$K_{ps} = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n} = 1^1 \cdot 2^2 \cdot (1,9 \cdot 10^{-3} \text{ moles/l})^3 = \boxed{2,74 \cdot 10^{-8}}$$

- 15.5. Determinar el valor del producto de solubilidad del sulfato de calcio anhidro a  $25^\circ C$ , sabiendo que a dicha temperatura  $150 \text{ cm}^3$  de agua son capaces de disolver, como máximo,  $0,16$  gramos del compuesto. (Considérese que la densidad de la disolución sea de  $1 \text{ g/cm}^3$ .)

**Solución:** La solubilidad en agua del sulfato de calcio, expresada en moles/litro, es:

$$S = \frac{0,16 \text{ g CaSO}_4}{150 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}}{1 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol CaSO}_4}{136,15 \text{ g CaSO}_4} \cdot \frac{1.000 \text{ cm}^3 \text{ disolución}}{1 \text{ l disolución}} = 7,83 \cdot 10^{-3} \text{ moles/litro}$$

Por lo tanto, el producto de solubilidad del sulfato de calcio:



será:

$$K_{ps} = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n} = 1^1 \cdot 1^1 \cdot (7,83 \cdot 10^{-3} \text{ M})^2 = \boxed{6,14 \cdot 10^{-5}}$$

- 15.6. Se evapora a sequedad una muestra de 100 ml de disolución saturada de  $\text{TlCl}$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , obteniéndose un residuo sólido que pesa 0,300 g. ¿Cuál es la solubilidad y el producto de solubilidad del  $\text{TlCl}$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ?

**Solución:** La solubilidad es:

$$S = \frac{0,300 \text{ g TlCl}}{100 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{1\,000 \text{ ml disolución}}{1 \text{ l disolución}} = \boxed{\frac{3 \text{ g TlCl}}{1}} =$$

$$= \frac{3 \text{ g TlCl}}{1 \text{ disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol TlCl}}{239,823 \text{ g TlCl}} = \boxed{\frac{0,0125 \text{ moles TlCl}}{\text{litro}}}$$

y el producto de solubilidad, como la fase disuelta del  $\text{TlCl}$  se disocia según:



valdrá:

$$K_{ps} = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n} = 1^1 \cdot 1^1 \cdot (0,0125 \text{ moles/l})^2 = \boxed{1,56 \cdot 10^{-4}}$$

- 15.7. (\*) A determinada temperatura, el agua pura saturada de cloruro de plata contiene  $1,92 \cdot 10^{-4}$  gramos de  $\text{AgCl}$  por 100 ml. Calcular la constante del producto de solubilidad del cloruro de plata a esa temperatura.

**Solución:** La solubilidad del cloruro de plata es:

$$S = \frac{1,92 \cdot 10^{-4} \text{ g AgCl}}{100 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{1\,000 \text{ ml disolución}}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol AgCl}}{143,323 \text{ g AgCl}} =$$

$$= 1,34 \cdot 10^{-5} \frac{\text{moles AgCl}}{\text{l disolución}}$$

Como la fase disuelta del  $\text{AgCl}$  se disocia según:



su producto de solubilidad valdrá:

$$K_{ps} = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n} = 1^1 \cdot 1^1 \cdot (1,34 \cdot 10^{-5} \text{ moles/l})^2 = \boxed{1,8 \cdot 10^{-10}}$$

- 15.8. Una disolución saturada de hidróxido de calcio contiene 0,296 gramos por cada 200 ml de disolución. Determinar la solubilidad del  $\text{Ca(OH)}_2$  y las concentraciones de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{OH}^-$  presentes en el equilibrio.

**Solución:** La solubilidad del hidróxido de calcio es:

$$S = \frac{0,296 \text{ g Ca(OH)}_2}{200 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{1\,000 \text{ ml disolución}}{1 \text{ l disolución}} = \boxed{\frac{1,48 \text{ g Ca(OH)}_2}{\text{l disolución}}} =$$

$$= \frac{1,48 \text{ g Ca(OH)}_2}{1 \text{ disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ca(OH)}_2}{74 \text{ g Ca(OH)}_2} = \boxed{0,02 \frac{\text{moles Ca(OH)}_2}{1 \text{ disolución}}}$$

Como la fase disuelta del  $\text{Ca(OH)}_2$  se disocia según:



las concentraciones de ambos iones serán:

$$\boxed{[\text{Ca}^{2+}] = 0,02 \text{ M} \quad ; \quad [\text{OH}^-] = 2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] = 0,04 \text{ M}}$$

- 15.9. Sabiendo que la solubilidad del  $\text{Cu(OH)}_2$  es  $1,72 \cdot 10^{-5} \text{ g/l}$ , calcular su producto de solubilidad.

**Solución:** El equilibrio entre el  $\text{Cu(OH)}_2$  en fase sólida y su disolución saturada es:



Como la solubilidad del  $\text{Cu(OH)}_2$  es:

$$S = 1,72 \cdot 10^{-5} \frac{\text{g Cu(OH)}_2}{1 \text{ disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu(OH)}_2}{97,55 \text{ g Cu(OH)}_2} = 1,76 \cdot 10^{-7} \text{ moles/l}$$

el producto de solubilidad valdrá:

$$K_{ps} = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n} = 1^1 \cdot 2^2 \cdot (1,76 \cdot 10^{-7} \text{ moles/l})^3 = \boxed{2,2 \cdot 10^{-20}}$$

- 15.10. A cierta temperatura, el producto de solubilidad del yoduro de plomo (II) es igual a  $8,7 \cdot 10^{-9}$ . Calcular, a dicha temperatura, la solubilidad de esta sal, expresado en moles/litro y en gramos/litro.

**Solución:** El equilibrio de disociación del yoduro de plomo (II) en una disolución saturada es:



Por tanto:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{ps}}{m^m \cdot n^n}} = \sqrt[3]{\frac{8,7 \cdot 10^{-9}}{4}} = \boxed{1,3 \cdot 10^{-3} \text{ moles PbI}_2/\text{litro}} =$$

$$= 1,3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{moles PbI}_2}{\text{litro}} \cdot \frac{461,03 \text{ g PbI}_2}{1 \text{ mol PbI}_2} = \boxed{0,597 \text{ gramos PbI}_2/\text{litro}}$$

- 15.11. (\*) Si el producto de solubilidad del dicloruro de plomo a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  es  $2,4 \cdot 10^{-4}$ , ¿cuántos gramos de ion  $\text{Pb}^{2+}$  hay disueltos en  $50 \text{ cm}^3$  de una disolución saturada de  $\text{PbCl}_2$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ?

**Solución:** Como la fase disuelta del dicloruro de plomo se disocia según:



su solubilidad valdrá:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{ps}}{m^m \cdot n^n}} = \sqrt[3]{\frac{2,4 \cdot 10^{-4}}{1^1 \cdot 2^2}} = 3,915 \cdot 10^{-2} \text{ moles/litro}$$

y la cantidad de ion  $\text{Pb}^{2+}$  disuelto en  $50 \text{ cm}^3$  de disolución:

$$50 \text{ cm}^3 \text{ disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{3,915 \cdot 10^{-2} \text{ moles Pb}^{2+}}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{207,19 \text{ g Pb}^{2+}}{1 \text{ mol Pb}^{2+}} = \boxed{0,406 \text{ g de Pb}^{2+}}$$

- 15.12. *Calcular la solubilidad, en moles/litro y en gramos/litro, del fluoruro de estroncio, cuyo producto de solubilidad vale  $3 \cdot 10^{-9}$ .*

**Solución:** El fluoruro de estroncio se disocia según:



Por tanto, su solubilidad valdrá:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{ps}}{m^m \cdot n^n}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 10^{-9}}{1^1 \cdot 2^2}} = \boxed{9,1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{moles SrF}_2}{\text{litro}}} =$$

$$= 9,1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{moles SrF}_2}{\text{litro}} \cdot \frac{125,62 \text{ g SrF}_2}{1 \text{ mol SrF}_2} = \boxed{0,114 \frac{\text{g SrF}_2}{\text{litro}}}$$

- 15.13. a) *2,0 ml de una disolución  $10^{-3} \text{ M}$  de cloruro de sodio se diluyen a un volumen final de 20 ml. A continuación se mezclan a  $25^\circ \text{C}$  estos 20 ml de cloruro de sodio acuoso con 40 ml de disolución de nitrato de plata  $10^{-4} \text{ M}$ . Razonar si a la hora de efectuar esta operación se producirá un precipitado de cloruro de plata.*

- b) *¿Qué sucedería si la concentración de la disolución de nitrato de plata fuese  $10^{-6} \text{ M}$ ?*

*El producto de solubilidad del cloruro de plata a  $25^\circ \text{C}$  es  $K_{ps} = 1,8 \cdot 10^{-10}$ . Supóngase que los volúmenes son aditivos y que, tanto el cloruro de sodio como el nitrato de plata, se encuentran totalmente disociados.*

**Solución:**

- a) Tras la dilución, la concentración de la disolución de cloruro de sodio será  $10^{-4} \text{ M}$ . Al mezclar esta nueva disolución con la de nitrato de plata, la concentración de anión  $\text{Cl}^-$  en la disolución resultante será:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{20 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{10^{-4} \text{ moles NaCl}}{1 \text{ l disolución}}}{(20 + 40) \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ ml disolución}}} =$$

$$= \frac{1}{3} \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

y la de catión  $\text{Ag}^+$ :

$$[\text{Ag}^+] = \frac{40 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{10^{-4} \text{ moles AgNO}_3}{1 \text{ l disolución}}}{(20 + 40) \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ ml disolución}}} =$$

$$= \frac{2}{3} \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

En este caso:

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = \frac{2}{3} \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \frac{1}{3} \cdot 10^{-4} \text{ M} = \frac{2}{9} \cdot 10^{-8} > 1,8 \cdot 10^{-10}$$

Por consiguiente, **precipitará cloruro de plata**, hasta que se cumpla en la disolución que:  $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}$ .

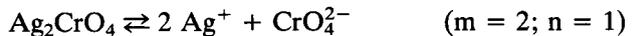
b) En este segundo caso:  $[\text{Ag}^+] = \frac{2}{3} \cdot 10^{-6} \text{ M}$ . Por tanto:

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = \frac{2}{3} \cdot 10^{-6} \text{ M} \cdot \frac{1}{3} \cdot 10^{-4} \text{ M} = \frac{2}{9} \cdot 10^{-10} \approx 2,2 \cdot 10^{-11} < K_{ps}$$

**No se producirá fenómeno alguno de precipitación.**

15.14. *Hallar la solubilidad en agua del cromato de plata, sabiendo que su producto de solubilidad es  $3,9 \cdot 10^{-12}$ .*

**Solución:** Como el cromato de plata se disocia según la ecuación:



por aplicación de la fórmula  $S = \sqrt{\frac{K_{ps}}{m^m \cdot n^n}}$ , resulta:

$$S = \sqrt[3]{\frac{3,9 \cdot 10^{-12}}{4}} = \boxed{9,9 \cdot 10^{-5} \text{ moles Ag}_2\text{CrO}_4/\text{litro}} =$$

$$= 9,9 \cdot 10^{-5} \frac{\text{moles Ag}_2\text{CrO}_4}{\text{litro}} \cdot \frac{331,77 \text{ g Ag}_2\text{CrO}_4}{1 \text{ mol Ag}_2\text{CrO}_4} =$$

$$= \boxed{3,29 \cdot 10^{-2} \text{ g Ag}_2\text{CrO}_4/\text{litro}}$$

15.15. Hallar la solubilidad del cromato de plata en una disolución  $10^{-2}$  M de cromato de sodio.

**Solución:** Como en este caso existe un exceso de cromato (ion común), la solubilidad ha de valer:

$$S = \frac{1}{2} [\text{Ag}^+]$$

Ahora bien, como  $K_{ps}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]$ , resulta:

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{2} [\text{Ag}^+] = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{K_{ps}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{3,9 \cdot 10^{-12}}{10^{-2} \text{ M}}} = \\ &= \boxed{9,87 \cdot 10^{-6} \text{ moles de Ag}_2\text{CrO}_4/\text{litro}} = \\ &= 9,87 \cdot 10^{-6} \frac{\text{moles Ag}_2\text{CrO}_4}{\text{litro}} \cdot \frac{331,77 \text{ g Ag}_2\text{CrO}_4}{1 \text{ mol Ag}_2\text{CrO}_4} = \\ &= \boxed{3,28 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g Ag}_2\text{CrO}_4}{\text{litro}}} \end{aligned}$$

Obsérvese cómo, por efecto del ion común, la solubilidad es unas 10 veces menor que en agua pura (véase problema anterior).

Procediendo con entero rigor, habría que tener en cuenta que la concentración total de anión cromato será la suma de la procedente del cromato de sodio más la que produce el cromato de plata al disociarse:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{-2} + S$$

por lo que habrá que escribir:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (2S)^2(10^{-2} + S)$$

Pero, como en este caso  $S \ll 10^{-2}$ , resulta:  $K_{ps} = 4S^2 \cdot 10^{-2}$ , de donde:

$$S = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{K_{ps}}{10^{-2}}} = \boxed{9,87 \cdot 10^{-6} \text{ moles/litro}}$$

15.16. El producto de solubilidad del hidróxido de aluminio es  $2,0 \cdot 10^{-33}$ . Calcular la solubilidad de dicho compuesto a  $\text{pH} = 5$  y a  $\text{pH} = 8$ .

**Solución:** El equilibrio entre el  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en fase sólida y su disolución saturada es:



En presencia de un ion común, en este caso  $\text{OH}^-$ , la solubilidad del compuesto será igual a la concentración del ion que se halle en menor proporción, dividida entre su coeficiente correspondiente.

- A  $\text{pH} = 5$ ,  $\text{pOH} = 9$ ;  $[\text{OH}^-] = 10^{-9} \text{ M}$ , la concentración de catión  $\text{Al}^{3+}$  en la disolución saturada será:

$$[\text{Al}^{3+}] = \frac{K_{\text{ps}}[\text{Al}(\text{OH})_3]}{[\text{OH}^-]^3} = \frac{2,0 \cdot 10^{-33}}{(10^{-9} \text{ M})^3} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Por tanto, como el ion que se encuentra en menor proporción es el  $\text{OH}^-$ , la solubilidad del hidróxido de aluminio valdrá:

$$S = \frac{1}{3} [\text{OH}^-] = \frac{1}{3} \cdot 10^{-9} \frac{\text{moles Al}(\text{OH})_3}{\text{litro}} \cdot \frac{78 \text{ g Al}(\text{OH})_3}{1 \text{ mol Al}(\text{OH})_3} =$$

$$= \boxed{2,6 \cdot 10^{-8} \text{ gramos/litro}}$$

- A  $\text{pH} = 8$ ,  $\text{pOH} = 6$ ;  $[\text{OH}^-] = 10^{-6} \text{ M}$ , la concentración de catión  $\text{Al}^{3+}$  en la disolución saturada será:

$$[\text{Al}^{3+}] = \frac{K_{\text{ps}}[\text{Al}(\text{OH})_3]}{[\text{OH}^-]^3} = \frac{2,0 \cdot 10^{-33}}{(10^{-6} \text{ M})^3} = 2 \cdot 10^{-15} \text{ M}$$

Como el catión  $\text{Al}^{3+}$  se encuentra presente en menor proporción que el  $\text{OH}^-$ , la solubilidad del hidróxido será:

$$S = [\text{Al}^{3+}] = 2 \cdot 10^{-15} \frac{\text{moles Al}(\text{OH})_3}{\text{litro}} \cdot \frac{78 \text{ g Al}(\text{OH})_3}{1 \text{ mol Al}(\text{OH})_3} =$$

$$= \boxed{1,56 \cdot 10^{-13} \text{ gramos/litro}}$$

15.17. (\*) *El producto de solubilidad del hidróxido de magnesio,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , es  $3,4 \cdot 10^{-11}$ .*

- ¿Cuál es la solubilidad del hidróxido de magnesio en agua pura?
- ¿Cuál es la concentración de anión  $\text{OH}^-$  en la disolución saturada?
- ¿Cuál es el  $\text{pH}$  de la disolución?

**Solución:**

- Como el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en disolución saturada se disocia según:



su solubilidad en agua pura valdrá:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{\text{ps}}}{m^m \cdot n^n}} = \sqrt[3]{\frac{3,4 \cdot 10^{-11}}{1^1 \cdot 2^2}} = \boxed{2,04 \cdot 10^{-4} \frac{\text{moles Mg}(\text{OH})_2}{\text{litro}}} =$$

$$= 2,04 \cdot 10^{-4} \frac{\text{moles Mg(OH)}_2}{\text{litro}} \cdot \frac{58,33 \text{ g Mg(OH)}_2}{1 \text{ mol Mg(OH)}_2} = \boxed{1,19 \cdot 10^{-2} \text{ g/litro}}$$

b) La concentración de anión  $\text{OH}^-$  en la disolución saturada es:

$$[\text{OH}^-] = 2 \cdot S = 2 \cdot 2,04 \cdot 10^{-4} \text{ M} = \boxed{4,08 \cdot 10^{-4} \text{ M}}$$

c) Hallemos, en primer lugar, el pOH de la disolución:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (4,08 \cdot 10^{-4}) = 3,4$$

el pH valdrá:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,4 = \boxed{10,6}$$

15.18. (\*) ¿Cuál es la solubilidad del hidróxido de magnesio en una disolución de hidróxido de sodio de  $\text{pH} = 11$ ? ( $K_{ps[\text{Mg(OH)}_2]} = 3,4 \cdot 10^{-11}$ ).

**Solución:** La reacción de disociación del hidróxido de magnesio en disolución saturada es:



En disolución de hidróxido de sodio de  $\text{pH} = 11$  ( $\text{pOH} = 3$ ;  $[\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ M}$ ) la solubilidad del hidróxido de magnesio es:

$$S = [\text{Mg}^{2+}] = \frac{K_{ps}[\text{Mg(OH)}_2]}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{3,4 \cdot 10^{-11}}{(10^{-3} \text{ M})^2} =$$

$$= \boxed{3,4 \cdot 10^{-5} \frac{\text{moles Mg(OH)}_2}{\text{litro}}} = 3,4 \cdot 10^{-5} \frac{\text{moles Mg(OH)}_2}{\text{litro}}$$

$$\cdot \frac{58,33 \text{ g Mg(OH)}_2}{1 \text{ mol Mg(OH)}_2} = \boxed{1,98 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g Mg(OH)}_2}{\text{litro}}}$$

15.19. (\*) La solubilidad del fluoruro de bario en agua pura es 1,30 gramos/litro a  $25^\circ\text{C}$ . Calcular a esta temperatura:

- El producto de solubilidad del fluoruro de bario.
- La solubilidad del fluoruro de bario, en moles/litro, en una disolución acuosa 1 M de cloruro de bario totalmente disociado.

**Solución:**

a) La solubilidad del fluoruro de bario, en moles/litro, es:

$$S = \frac{1,30 \text{ g BaF}_2}{\text{litro disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol BaF}_2}{175,34 \text{ g BaF}_2} = 7,414 \cdot 10^{-3} \frac{\text{moles BaF}_2}{\text{litro}}$$

Como el fluoruro de bario, en disolución saturada, se disocia según:



su producto de solubilidad valdrá:

$$K_{ps}(\text{BaF}_2) = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n} = 1^1 \cdot 2^2 \cdot (7,414 \cdot 10^{-3} \text{ M})^3 = \boxed{1,63 \cdot 10^{-6}}$$

- b) Como en una disolución acuosa 1M de cloruro de bario,  $[\text{Ba}^{2+}] = 1 \text{ M}$ , la solubilidad del fluoruro de bario será:

$$S = \frac{1}{2} \cdot [\text{F}^-] = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{K_{ps}}{[\text{Ba}^{2+}]}} = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{1,63 \cdot 10^{-6}}{1 \text{ M}}} =$$

$$= \boxed{6,38 \cdot 10^{-4} \text{ moles/litro}}$$

- 15.20. Una disolución contiene una concentración de ion  $\text{Mg}^{2+}$  de  $10^{-3}$  moles/litro. Indicar si precipitará hidróxido de magnesio si la disolución:

- a) se alcaliniza hasta  $\text{pH} = 8$ ;  
 b) se alcaliniza hasta  $\text{pH} = 12$ .

(Se supone que al alcalinizar el volumen de la disolución no se modifica).

Dato:  $K_{ps}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 3,4 \cdot 10^{-11}$ .

**Solución:**

- a) A  $\text{pH} = 8$ ,  $\text{pOH} = 6$ ,  $[\text{OH}^-] = 10^{-6} \text{ M}$ :

$$[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 10^{-3} \text{ M} \cdot (10^{-6} \text{ M})^2 = 10^{-15} < K_{ps}$$

**No precipita hidróxido de magnesio.**

- b) A  $\text{pH} = 12$ ,  $\text{pOH} = 2$ ,  $[\text{OH}^-] = 10^{-2} \text{ M}$ :

$$[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 10^{-3} \text{ M} \cdot (10^{-2} \text{ M})^2 = 10^{-7} > K_{ps}$$

**Precipita hidróxido de magnesio.**

- 15.21. A cierta temperatura, el producto de solubilidad del yoduro de plomo (II) es  $1,4 \cdot 10^{-8}$ . Hallar la concentración de iones  $\text{Pb}^{2+}$  necesaria para que precipite yoduro de plomo (II) a partir de una disolución  $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  de yoduro de potasio.

**Solución:** La concentración de ion yoduro es la suma de la suministrada por la disociación del yoduro de potasio y la que proporciona la propia disociación del diyoduro de plomo ( $\text{PbI}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{I}^-$ ), que será el doble de la concentración de iones  $\text{Pb}^{2+}$ , es decir:

$$[I^-] = 2 \cdot [Pb^{2+}] + 2 \cdot 10^{-4}$$

Como se ha de cumplir la relación correspondiente al producto de solubilidad del yoduro de plomo (II), tenemos:

$$Pb^{2+} \cdot [2 [Pb^{2+}] + 2 \cdot 10^{-4}]^2 = 1,4 \cdot 10^{-8}$$

Resuelta esta ecuación, se obtiene:

$$\boxed{[Pb^{2+}] = 4,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}}$$

- 15.22. *A 1 litro de una disolución que contiene 10 gramos de  $Sr^{2+}$  y 1,0 mg de  $Ba^{2+}$  se añade ácido sulfúrico diluido hasta que comienza a producirse precipitación. ¿Cuál es la naturaleza del precipitado formado?*

$$(K_{ps(SrSO_4)} = 3,6 \cdot 10^{-7}; K_{ps(BaSO_4)} = 1,1 \cdot 10^{-10}).$$

**Solución:** Las concentraciones molares de ambos iones son:

$$[Sr^{2+}] = \frac{10 \text{ g } Sr^{2+}}{1 \text{ disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol } Sr^{2+}}{87,63 \text{ g } Sr^{2+}} = 0,114 \text{ M}$$

$$[Ba^{2+}] = \frac{10^{-3} \text{ g } Ba^{2+}}{1 \text{ disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol } Ba^{2+}}{137,36 \text{ g } Ba^{2+}} = 7,28 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

La concentración de  $H_2SO_4$  necesaria para iniciar la precipitación del sulfato de estroncio es:

$$[H_2SO_4] = \frac{K_{ps(SrSO_4)}}{[Sr^{2+}]} = \frac{3,6 \cdot 10^{-7}}{0,114 \text{ M}} = 3,16 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

mientras que, para comenzar a precipitar el sulfato de bario se requiere:

$$[H_2SO_4] = \frac{K_{ps(BaSO_4)}}{[Ba^{2+}]} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{7,28 \cdot 10^{-6} \text{ M}} = 1,51 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Al ir agregando la disolución de ácido sulfúrico, se alcanza antes la concentración necesaria para satisfacer el producto de solubilidad del sulfato de estroncio, **por lo que será éste el primero que precipitará.**

- 15.23. *¿Qué precipitado se formará en primer lugar al añadir una pequeña cantidad de una disolución diluida de nitrato de plata a una disolución que es simultáneamente 0,01 M en cloruro de sodio y 4 M en cromato de potasio?*

$$(K_{ps(AgCl)} = 1,8 \cdot 10^{-10}; K_{ps(Ag_2CrO_4)} = 4,7 \cdot 10^{-12}).$$

**Solución:** Precipitará primero aquella sustancia que precise menor concentración de catión plata para satisfacer su producto de solubilidad.

Para el cloruro de plata:  $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ .

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{ps}}(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{10^{-2} \text{ M}} = 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

mientras que para el cromato de plata:  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$ .

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{ps}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{4,7 \cdot 10^{-12}}{4 \text{ M}}} = 1,08 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Como para precipitar el  $\text{AgCl}$  se requiere que:  $[\text{Ag}^+] = 1,8 \cdot 10^{-8}$  moles/litro y para el  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ :  $[\text{Ag}^+] = 1,08 \cdot 10^{-6}$  moles/litro, **precipitará primero el cloruro de plata.**

- 15.24. (\*) *Mezclamos un cierto volumen de una disolución A que contiene iones cloruro en concentración  $1,0 \cdot 10^{-3}$  moles/litro e iones cromato en concentración  $1,0 \cdot 10^{-3}$  moles/litro con un volumen igual de otra disolución B que contiene iones plata en concentración  $1,0 \cdot 10^{-5}$  moles/litro. Explicar detalladamente lo que ocurrirá. Los valores de los productos de solubilidad del cloruro de plata y del cromato de plata son, respectivamente,  $1,8 \cdot 10^{-10}$  y  $4,7 \cdot 10^{-12}$ .*

**Solución:** Al mezclar ambas disoluciones, las concentraciones de los distintos iones serán:

$$[\text{Cl}^-] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ moles/litro}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ moles/litro}$$

$$[\text{Ag}^+] = 5 \cdot 10^{-6} \text{ moles/litro}$$

Como se cumple que:

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 5 \cdot 10^{-6} \text{ M} \cdot 5 \cdot 10^{-4} \text{ M} = 2,5 \cdot 10^{-9} > K_{\text{ps}}(\text{AgCl})$$

$$[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (5 \cdot 10^{-6} \text{ M})^2 \cdot 5 \cdot 10^{-4} \text{ M} = 1,25 \cdot 10^{-14} < (K_{\text{ps}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4))$$

**precipitará cloruro de plata.**

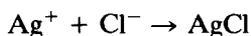
- 15.25. (\*) *¿Qué volumen de una disolución 0,1 molar de nitrato de plata se necesita para precipitar, en forma de cloruro de plata, todo el ion cloruro contenido en  $50 \text{ cm}^3$  de una disolución que es 0,12 molar en cloruro de potasio y 0,15 molar en cloruro de cinc?*

**Solución:** El número de moles de ion cloruro existentes en la disolución es:

$$50 \text{ cm}^3 \text{ disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{0,12 \text{ moles KCl}}{1 \text{ l disolución}}$$

$$\cdot \frac{1 \text{ mol Cl}^-}{1 \text{ mol KCl}} + 50 \text{ cm}^3 \text{ disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1 \text{ 000 cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{0,15 \text{ moles ZnCl}_2}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{2 \text{ moles Cl}^-}{1 \text{ mol ZnCl}_2} = 0,021 \text{ moles Cl}^-$$

Como la reacción de precipitación que tiene lugar es:



el volumen de disolución 0,1 molar de nitrato de plata necesario será:

$$V = 0,021 \text{ moles Cl}^- \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}^+}{1 \text{ mol Cl}^-} \cdot \frac{1 \text{ mol AgNO}_3}{1 \text{ mol Ag}^+} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{0,1 \text{ moles AgNO}_3} \cdot \frac{1 \text{ 000 cm}^3 \text{ disolución}}{1 \text{ l disolución}} = \boxed{210 \text{ cm}^3 \text{ disolución}}$$

- 15.26. Hallar la concentración de iones  $\text{Ba}^{2+}$  necesaria para iniciar la precipitación de sulfato de bario de una disolución que es  $10^{-3} \text{ M}$  en iones sulfato.

$$(K_{ps(\text{BaSO}_4)} = 1,1 \cdot 10^{-10}).$$

**Solución:** Para que comience la precipitación de sulfato de bario, se ha de cumplir que:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_{ps(\text{BaSO}_4)}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{10^{-3} \text{ M}} = \boxed{1,1 \cdot 10^{-7} \text{ M}}$$

- 15.27. Se mezclan volúmenes iguales de dos disoluciones: una de  $\text{NaCl}$   $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  y otra de  $\text{TlNO}_3$   $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ . Determinar si se formará, o no, un precipitado de  $\text{TlCl}$ . (El producto de solubilidad del  $\text{TlCl}$  es  $1,6 \cdot 10^{-4}$ ). Si la concentración de la disolución de  $\text{TlNO}_3$  fuese  $0,04 \text{ M}$ , ¿cuál debería ser la concentración mínima de la de  $\text{NaCl}$  para formar un precipitado?

**Solución:** En la disolución obtenida, ya efectuada la mezcla, las concentraciones de los iones  $\text{Tl}$  y  $\text{Cl}^-$  son:

$$[\text{Tl}^+] = 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Como  $[\text{Tl}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 10^{-2} \text{ M} \cdot 2 \cdot 10^{-3} \text{ M} = 2 \cdot 10^{-5} < K_{ps(\text{TlCl})}$ , no precipitará  $\text{TlCl}$ .

Para que comience a formarse un precipitado de  $\text{TlCl}$  al mezclarse volúmenes iguales de dos disoluciones, una de  $\text{NaCl}$  y otra de  $\text{TlNO}_3$ , se ha de cumplir que en la disolución resultante:

$$[\text{Tl}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = K_{ps(\text{TlCl})} = 1,6 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Como } [\text{Tl}^+] = 0,02 \text{ M}, [\text{Cl}^-] = \frac{K_{ps}(\text{TlCl})}{[\text{Tl}^+]} = \frac{1,6 \cdot 10^{-4}}{0,02 \text{ M}} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

Por tanto, la concentración de la disolución inicial de NaCl ha de ser:

$$\boxed{[\text{NaCl}] = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}}$$

- 15.28. Se agregan 20 cm<sup>3</sup> de una disolución 0,01 M de nitrato de plata a 80 cm<sup>3</sup> de otra disolución 0,05 M de cromato de potasio. ¿Se formará un precipitado? (El producto de solubilidad del cromato de plata es 3,9 · 10<sup>-12</sup>).

**Solución:** Al mezclar las dos disoluciones las concentraciones de los iones Ag<sup>+</sup> y CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> serán:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{20 \text{ cm}^3 \text{ dis} \cdot \frac{1 \text{ l dis}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ dis}} \cdot \frac{0,01 \text{ moles AgNO}_3}{1 \text{ l dis}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}^+}{1 \text{ mol AgNO}_3}}{(20 + 80) \text{ cm}^3 \text{ dis} \cdot \frac{1 \text{ l dis}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ dis}}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{80 \text{ cm}^3 \text{ dis} \cdot \frac{1 \text{ l dis}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ dis}} \cdot \frac{0,05 \text{ moles K}_2\text{CrO}_4}{1 \text{ l dis}} \cdot \frac{1 \text{ mol CrO}_4^{2-}}{1 \text{ mol K}_2\text{CrO}_4}}{(20 + 80) \text{ cm}^3 \text{ dis} \cdot \frac{1 \text{ l dis}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ dis}}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Como  $[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (2 \cdot 10^{-3} \text{ M})^2 \cdot 4 \cdot 10^{-2} \text{ M} = 1,6 \cdot 10^{-7} > K_{ps}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ , se formará un precipitado de cromato de plata.

- 15.29. (\*) Una solución saturada de carbonato de plata, preparada por agitación enérgica (durante unos minutos) de un exceso de dicha sal en agua destilada y posterior filtración, contiene una concentración en cationes plata de 2,49 · 10<sup>-2</sup> gramos/litro a 25 °C. Se desea saber:

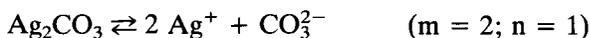
- el producto de solubilidad del carbonato de plata a esa temperatura;
- ¿qué sucederá cuando sobre esa disolución se dejen caer algunos centigramos de carbonato de potasio, sal muy soluble en agua?

**Solución:**

- a) La solubilidad del carbonato de plata es:

$$S = 2,49 \cdot 10^{-2} \frac{\text{g Ag}^+}{\text{litro}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}^+}{107,87 \text{ g Ag}^+} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}_2\text{CO}_3}{2 \text{ moles Ag}^+} = 1,154 \cdot 10^{-4} \text{ moles/litro}$$

Como el carbonato de plata en disolución saturada se disocia según:



su producto de solubilidad valdrá:

$$\begin{aligned} K_{\text{ps}(\text{Ag}_2\text{CO}_3)} &= m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n} = 2^2 \cdot 1^1 \cdot (1,154 \cdot 10^{-4} \text{ M})^3 = \\ &= \boxed{6,15 \cdot 10^{-12}} \end{aligned}$$

- b) Al añadir carbonato de potasio a la disolución, aumenta la concentración de ion carbonato, con lo que, por efecto del ion común, el equilibrio anterior de disociación se desplaza hacia la izquierda, **precipitando más carbonato de plata.**

- 15.30. *¿Cuántos gramos de cloruro de bario deberán añadirse a 1,00 litros de una disolución  $10^{-4} \text{ M}$  de cromato de potasio hasta el instante exacto en que empiecen a aparecer cristales amarillos de cromato de bario, cuyo producto de solubilidad vale  $1,6 \cdot 10^{-10}$ ? Se supone que no varía el volumen de la disolución.*

**Solución:** Para que comience a precipitar cromato de bario la concentración de  $\text{Ba}^{2+}$  presente en la disolución ha de ser:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_{\text{ps}(\text{BaCrO}_4)}}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{10^{-4} \text{ M}} = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

para lo cual se han de añadir a la disolución:

$$\begin{aligned} 1,00 \text{ l disolución} \cdot \frac{1,6 \cdot 10^{-6} \text{ moles BaCl}_2}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{208,246 \text{ g BaCl}_2}{1 \text{ mol BaCl}_2} = \\ = \boxed{3,33 \cdot 10^{-4} \text{ gramos de BaCl}_2} \end{aligned}$$

- 15.31. (\*) *La solubilidad del cloruro de plata es  $1,92 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}$  a  $25^\circ \text{C}$ .*

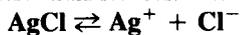
- Explicar qué significa este dato y escribir la ecuación de solubilidad del cloruro de plata y la constante que rige este equilibrio. ¿Cómo se llama esta constante? Calcula su valor numérico.*
- Si tenemos el cloruro de plata en una disolución  $0,1 \text{ M}$  de cloruro de sodio, ¿cuál será la solubilidad del cloruro de plata?*
- ¿Cómo podremos aumentar la solubilidad del cloruro de plata?*
- Si el precipitado fuera de carbonato de cinc, ¿cómo podríamos aumentar su solubilidad?*
- Si a una disolución  $0,1 \text{ M}$  de cloruro de sodio se le añaden  $200 \text{ cm}^3$  de disolución  $0,1 \text{ M}$  de nitrato de plata, ¿ocurriría algún fenómeno visible? Razonar la respuesta.*

**Solución:**

- a) El hecho de que la solubilidad del cloruro de plata a  $25^\circ \text{C}$  sea  $1,92 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}$  significa que, a dicha temperatura, 1 litro de disolución

saturada de cloruro de plata contiene  $1,92 \cdot 10^{-3}$  gramos de dicha sustancia disuelta.

La ecuación de la solubilidad del cloruro de plata es:



viniendo regido este equilibrio por la constante:

$$\boxed{K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}$$

que recibe el nombre de **producto de solubilidad**.

Como para el cloruro de plata:

$$S = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = [\text{AgCl}] = 1,92 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g AgCl}}{\text{l}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{143,323 \text{ g AgCl}} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ moles/l}$$

su producto de solubilidad valdrá:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = (1,34 \cdot 10^{-5} \text{ moles/l}) \cdot (1,34 \cdot 10^{-5} \text{ moles/l}) = \boxed{1,8 \cdot 10^{-10}}$$

- b) En una disolución de cloruro de sodio, la solubilidad del cloruro de plata será igual a la concentración del ion que se encuentre en menor proporción, en este caso  $\text{Ag}^+$ . Por tanto:

$$S = [\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{10^{-1} \text{ M}} = \boxed{1,8 \cdot 10^{-9} \frac{\text{moles AgCl}}{\text{litro}}} = 1,8 \cdot 10^{-9} \frac{\text{moles AgCl}}{\text{litro}} \cdot \frac{143,323 \text{ g AgCl}}{1 \text{ mol AgCl}} = \boxed{2,58 \cdot 10^{-7} \frac{\text{g AgCl}}{\text{litro}}}$$

- c) La solubilidad del cloruro de plata  **aumenta en presencia de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CN}^-$  o  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$** , debido a la formación de complejos.
- d) La solubilidad del carbonato de cinc  **aumenta por la adición de ácidos fuertes:**



o bien  **por formación de complejos**, tales como el  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  o el  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ .

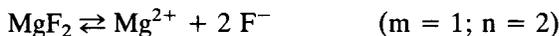
- e)  **El único fenómeno visible será la precipitación de cloruro de plata**, perfectamente posible en este caso ya que dicha sal es muy poco soluble y las disoluciones que se mezclan son bastante concentradas.

15.32. Sabiendo que el producto de solubilidad del fluoruro de magnesio es  $8 \cdot 10^{-8}$ , calcular los gramos de dicha sal que se disuelven como máximo:

- a) en 250 ml de agua;  
 b) en 250 ml de  $Mg(NO_3)_2(aq)$  0,1 M.

**Solución:**

- a) Como el fluoruro de magnesio en disolución saturada se disocia según:



su solubilidad en agua será:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{ps}}{m^m \cdot n^n}} = \sqrt[3]{\frac{8 \cdot 10^{-8}}{1^1 \cdot 2^2}} = 2,7144 \cdot 10^{-3} \frac{\text{moles } MgF_2}{\text{litro}}$$

Por lo tanto, la cantidad de fluoruro de magnesio que se disolverá, como máximo, en 250 ml de agua ( $\approx$  250 ml de disolución) será:

$$250 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{2,7144 \cdot 10^{-3} \text{ moles } MgF_2}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{62,312 \text{ g } MgF_2}{1 \text{ mol } MgF_2} = \boxed{0,0423 \text{ g de } MgF_2}$$

- b) Debido al efecto del ion común, la solubilidad del fluoruro de magnesio en una disolución de nitrato de magnesio es:

$$S = \frac{1}{2} [F^-] = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{K_{ps}(MgF_2)}{[Mg^{2+}]}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{8 \cdot 10^{-8} \text{ M}}{10^{-1} \text{ M}}} = 4,472 \cdot 10^{-4} \frac{\text{moles } MgF_2}{\text{litro}}$$

En 250 ml de disolución 0,1 M de nitrato de magnesio se disolverán como máximo:

$$250 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{4,472 \cdot 10^{-4} \text{ moles } MgF_2}{1 \text{ mol } MgF_2} \cdot \frac{62,312 \text{ g } MgF_2}{1 \text{ mol } MgF_2} = \boxed{6,97 \cdot 10^{-3} \text{ g de } MgF_2}$$

15.33. ¿Cuál será el pH que, como máximo, ha de tener una disolución que contiene 5 gramos de  $Mg^{2+}$  por litro para evitar la precipitación de hidróxido de magnesio? (El producto de solubilidad del hidróxido de magnesio es  $3,4 \cdot 10^{-11}$ ).

**Solución:** En disolución saturada, el hidróxido de magnesio se disocia según:



La concentración de ion magnesio en la disolución es:

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{5 \text{ g Mg}^{2+}}{\text{litro}} \cdot \frac{1 \text{ mol Mg}^{2+}}{24,312 \text{ g Mg}^{2+}} = 0,20566 \frac{\text{moles Mg}^{2+}}{\text{litro}}$$

y la de anión  $\text{OH}^-$ :

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{ps} \text{ Mg(OH)}_2}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{3,4 \cdot 10^{-11}}{0,20566 \text{ M}}} = 1,286 \cdot 10^{-5} \frac{\text{moles OH}^-}{\text{litro}}$$

El pOH correspondiente será:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (1,286 \cdot 10^{-5}) = 4,89$$

y el pH:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,89 = 9,11$$

**El pH máximo de la disolución para evitar la precipitación de hidróxido de magnesio ha de ser: pH = 9,11.**

- 15.34. Si en una disolución tenemos presentes los iones  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , ¿cómo podremos separarlos empleando como reactivos  $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{NaOH}$ ?

**Solución:** Añadiendo a la disolución  $\text{NaCl}$  precipitarán los iones  $\text{Ag}^+$  en forma de cloruro de plata, separable fácilmente por filtración.

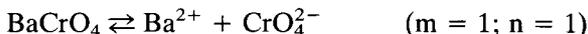
Al agregar  $\text{NaOH}$  a la disolución restante, el  $\text{Mg}^{2+}$  precipita como  $\text{Mg(OH)}_2$ , quedando en la disolución el ion  $\text{Fe}^{2+}$ , que se puede precipitar finalmente con  $\text{H}_2\text{S}$  en forma de  $\text{FeS}$  negro.

- 15.35. El producto de solubilidad del cromato de bario es  $1,6 \cdot 10^{-10}$ . Si el ácido crómico (que es un ácido fuerte en su primera disociación) se comporta como un ácido débil en su segunda disociación con una  $K_a \approx 3,2 \cdot 10^{-7}$ , calcular:

- la solubilidad del cromato de bario en agua pura;
- la solubilidad del cromato de bario en una disolución 2 M de ácido clorhídrico.

**Solución:**

- a) El cromato de bario se disocia en su disolución saturada según:



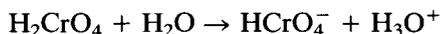
Su solubilidad en agua pura será, por lo tanto:

$$S = \sqrt{\frac{K_{ps}}{m^m \cdot n^n}} = \sqrt{\frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{1^1 \cdot 1^1}} = \boxed{1,265 \cdot 10^{-5} \text{ moles/litro}}$$

- b) En primer lugar, el producto de solubilidad del cromato de bario es:

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 1,6 \cdot 10^{-10} \quad [1]$$

Por otra parte, la primera disociación del ácido crómico es prácticamente total:



mientras que para la segunda:



se cumple que:

$$\frac{[\text{CrO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCrO}_4^-]} = 3,2 \cdot 10^{-7} \quad [2]$$

Designemos por  $x$  (moles/litro) la solubilidad del cromato de bario pedida. La concentración de ion  $\text{Ba}^{2+}$  en la disolución saturada es  $x$  moles/litro. Los iones  $\text{CrO}_4^{2-}$  correspondientes se combinarán casi en su totalidad (ya que la segunda constante de acidez del ácido crómico es muy pequeña) con los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  para formar iones  $\text{HCrO}_4^-$ , con lo que:

$$[\text{HCrO}_4^-] \approx x \text{ moles/litro}; [\text{H}_3\text{O}^+] = (2 - x) \text{ moles/litro}$$

Sustituyendo estos valores en las ecuaciones [1] y [2], tenemos:

$$\left. \begin{aligned} x \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] &= 1,6 \cdot 10^{-10} \\ \frac{[\text{CrO}_4^{2-}] \cdot (2 - x)}{x} &= 3,2 \cdot 10^{-7} \end{aligned} \right\}$$

de donde:

$$\frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{x} \cdot \frac{(2 - x)}{x} = 3,2 \cdot 10^{-7}$$

o, lo que es lo mismo:

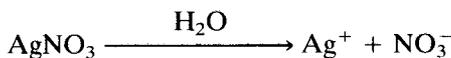
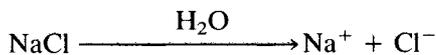
$$\frac{2 - x}{x^2} = 2000$$

La resolución de esta ecuación de segundo grado conduce a:

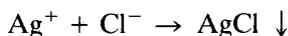
$$\boxed{x = 3,14 \cdot 10^{-2} \text{ moles/litro}}$$

- 15.36. (\*) *Se han disuelto 3,8 gramos de sal de cocina en agua hasta un volumen de 100 ml. Se pasa la quinta parte de esta disolución a un vaso de precipitados y se le añade exceso de disolución acuosa al 1 % de nitrato de plata. Formular la reacción. Si se produjo un precipitado y pesó 1,722 gramos, ¿qué tanto por ciento de impurezas tenía la sal?*

**Solución:** Las disoluciones acuosas de cloruro de sodio y nitrato de plata se encuentran prácticamente disociadas en su totalidad:



Al mezclar ambas disoluciones se produce un precipitado de cloruro de plata:



La cantidad de cloruro de sodio que reaccionó es:

$$1,722 \text{ g AgCl} \cdot \frac{1 \text{ mol AgCl}}{143,323 \text{ g AgCl}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}^-}{1 \text{ mol AgCl}} \cdot \frac{1 \text{ mol NaCl}}{1 \text{ mol Cl}^-} \cdot \frac{58,437 \text{ g NaCl}}{1 \text{ mol NaCl}} = 0,7021 \text{ gramos de NaCl}$$

En la muestra original la cantidad de NaCl presente es 5 veces mayor:  
 $5 \cdot 0,7021 \text{ g} = 3,5105 \text{ gramos}$ .

Por consiguiente, el tanto por ciento de impurezas que contenía la sal es:

$$\% = \frac{3,8 \text{ g} - 3,5105 \text{ g}}{3,8 \text{ g}} \cdot 100 = \boxed{7,62 \%}$$

- 15.37. *El producto de solubilidad del acetato de plata es  $2,3 \cdot 10^{-3}$  y la constante de acidez del ácido acético  $1,8 \cdot 10^{-5}$ . ¿Precipitará acetato de plata al mezclar 40 ml de disolución de nitrato de plata 1,2 M con 60 ml de ácido acético 1,4 M?*

**Solución:** Supongamos primeramente que no exista precipitación.

El número de moles de catión  $\text{Ag}^+$  y ácido acético presentes en las disoluciones iniciales es:

$$40 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1\,000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{1,2 \text{ moles AgNO}_3}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}^+}{1 \text{ mol AgNO}_3} = 0,048 \text{ moles de Ag}^+$$

$$60 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1\,000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{1,4 \text{ moles CH}_3\text{-COOH}}{1 \text{ l disolución}} = 0,084 \text{ moles de CH}_3\text{-COOH}$$

Al mezclar ambas disoluciones se obtiene un volumen total de  $(40 + 60) \text{ ml} = 100 \text{ ml} = 0,1 \text{ l}$ . Por tanto, las concentraciones de catión  $\text{Ag}^+$  y ácido acético serán:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0,048 \text{ moles}}{0,1 \text{ l}} = 0,48 \text{ moles/l}$$

$$[\text{CH}_3\text{-COOH}] = \frac{0,084 \text{ moles}}{0,1 \text{ l}} = 0,84 \text{ moles/l}$$

El ácido acético es un ácido débil que se disocia según la ecuación:



siendo:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Si se disocian  $x$  moles/litro de ácido acético, tendremos:

$$[\text{CH}_3\text{-COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = x \text{ moles/litro}$$

$$[\text{CH}_3\text{-COOH}] = (0,84 - x) \text{ moles/litro}$$

Por lo tanto:

$$\frac{x \cdot x}{0,84 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

de donde:  $x = [\text{CH}_3\text{-COO}^-] = 3,9 \cdot 10^{-3}$  moles/litro.

Como se cumple que  $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{-COO}^-] = 1,87 \cdot 10^{-3} < K_{ps}$ , **no se formará precipitado de acetato de plata.**

- 15.38. ¿Precipitará hidróxido de calcio al mezclar 20 ml de amoníaco 1,5 M con 5 ml de cloruro de calcio 0,1 M? ( $K_{ps}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 1,3 \cdot 10^{-6}$ ;  $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ).

**Solución:** Lo mismo que en el problema anterior, consideremos que no se va a producir precipitación.

El número de moles de catión  $\text{Ca}^{2+}$  y amoníaco existentes en las disoluciones iniciales es:

$$20 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{1,5 \text{ moles NH}_3}{1 \text{ l disolución}} = 0,03 \text{ moles NH}_3$$

$$5 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{0,1 \text{ moles CaCl}_2}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ca}^{2+}}{1 \text{ mol CaCl}_2} =$$

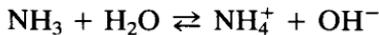
$$= 5 \cdot 10^{-4} \text{ moles de Ca}^{2+}$$

Al mezclar ambas disoluciones se obtiene un volumen total de  $(20 + 5) \text{ ml} = 25 \text{ ml} = 25 \cdot 10^{-3} \text{ l}$ . Por tanto, las concentraciones de amoníaco y catión  $\text{Ca}^{2+}$  serán:

$$[\text{NH}_3] = \frac{0,03 \text{ moles}}{25 \cdot 10^{-3} \text{ l}} = 1,2 \text{ moles/l}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{5 \cdot 10^{-4} \text{ moles}}{25 \cdot 10^{-3} \text{ l}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ moles/l}$$

El amoníaco es una base débil que se disocia según la ecuación:



siendo:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Si se disocian  $x$  moles/litro de amoníaco, tendremos:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = x \text{ moles/litro}$$

$$[\text{NH}_3] = (1,2 - x) \text{ moles/litro}$$

Por lo tanto:

$$\frac{x \cdot x}{1,2 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

de donde:  $[x] = [\text{OH}^-] = 4,64 \cdot 10^{-3} \text{ moles/litro}$ .

Como se cumple que  $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 4,3 \cdot 10^{-7} < K_{ps\text{Ca}(\text{OH})_2}$ , **no se producirá precipitado de hidróxido de calcio.**

39. Mezclamos 100,0 ml de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  0,010 M con 50,0 ml de  $\text{BaCl}_2$  0,012 M. ¿Cuáles serán las concentraciones de los iones en la disolución? (Los productos de solubilidad del cloruro de plata y del sulfato de bario son, respectivamente,  $1,8 \cdot 10^{-10}$  y  $1,1 \cdot 10^{-10}$ ).

**Solución:** Como tanto el sulfato de plata como el cloruro de bario se encuentran totalmente disociados, inicialmente tenemos:

$$100 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1 \text{ 000 ml disolución}} \cdot \frac{0,010 \text{ moles Ag}_2\text{SO}_4}{1 \text{ l disolución}} \cdot$$

$$\cdot \frac{2 \text{ moles Ag}^+}{1 \text{ mol Ag}_2\text{SO}_4} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ moles de Ag}^+$$

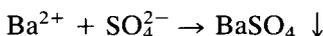
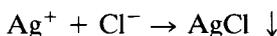
$$100 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1 \text{ 000 ml disolución}} \cdot \frac{0,010 \text{ moles Ag}_2\text{SO}_4}{1 \text{ l disolución}} \cdot$$

$$\cdot \frac{1 \text{ mol SO}_4^{2-}}{1 \text{ mol Ag}_2\text{SO}_4} = 10^{-3} \text{ moles de SO}_4^{2-}$$

$$50 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1\,000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{0,012 \text{ moles BaCl}_2}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}^{2+}}{1 \text{ mol BaCl}_2} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ moles de Ba}^{2+}$$

$$50 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1\,000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{0,012 \text{ moles BaCl}_2}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{2 \text{ moles Cl}^-}{1 \text{ mol BaCl}_2} = 12 \cdot 10^{-4} \text{ moles de Cl}^-$$

Las dos reacciones de precipitación que tienen lugar en la disolución son:



Como existen más moles de  $\text{Ag}^+$  que de  $\text{Cl}^-$ , este último ion precipitará prácticamente en su totalidad, ya que el producto de solubilidad del  $\text{AgCl}$  es muy pequeño. Con  $12 \cdot 10^{-4}$  moles de  $\text{Cl}^-$  reaccionan  $12 \cdot 10^{-4}$  moles de  $\text{Ag}^+$ , quedando en la disolución  $(2 \cdot 10^{-3} - 12 \cdot 10^{-4})$  moles =  $8 \cdot 10^{-4}$  moles de  $\text{Ag}^+$ . Su concentración será:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{8 \cdot 10^{-4} \text{ moles}}{(100 + 50) \text{ ml disolución}} \cdot \frac{1\,000 \text{ ml disolución}}{1 \text{ l disolución}} = 5,33 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Del mismo modo, precipitará casi todo el  $\text{Ba}^{2+}$ . Con  $6 \cdot 10^{-4}$  moles de  $\text{Ba}^{2+}$  reaccionan  $6 \cdot 10^{-4}$  moles de  $\text{SO}_4^{2-}$ , quedando en la disolución  $10^{-3}$  moles -  $6 \cdot 10^{-4}$  moles =  $4 \cdot 10^{-4}$  moles de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Por tanto:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{4 \cdot 10^{-4} \text{ moles}}{(100 + 50) \text{ ml disolución}} \cdot \frac{1\,000 \text{ ml disolución}}{1 \text{ l disolución}} = 2,67 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Teniendo en cuenta los valores de los productos de solubilidad del cloruro de plata y del sulfato de bario, calculemos, por último, las concentraciones de los iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Ba}^{2+}$  en la disolución:

$$[\text{Cl}^-] \approx \frac{K_{\text{ps}}(\text{AgCl})}{[\text{Ag}^+]} \approx \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{5,33 \cdot 10^{-3} \text{ M}} \approx 3,38 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] \approx \frac{K_{\text{ps}}(\text{BaSO}_4)}{[\text{SO}_4^{2-}]} \approx \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{2,67 \cdot 10^{-3} \text{ M}} \approx 4,12 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

En resumen:

$\text{Ag}^+ = 5,33 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	;	$\text{SO}_4^{2-} = 2,67 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
$\text{Ba}^{2+} \approx 4,12 \cdot 10^{-8} \text{ M}$	;	$\text{Cl}^- \approx 3,38 \cdot 10^{-8} \text{ M}$

- 15.40. Si mezclamos 200 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,15 M con 600 ml de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  0,20 M, ¿cuáles serán las concentraciones de los iones en la disolución? (El producto de solubilidad del sulfato de bario es  $1,1 \cdot 10^{-10}$ ).

**Solución:** Inicialmente tenemos:

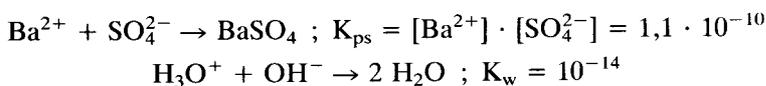
$$200 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1\,000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{0,15 \text{ moles } \text{H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{2 \text{ moles } \text{H}_3\text{O}^+}{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ moles de } \text{H}_3\text{O}^+$$

$$200 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1\,000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{0,15 \text{ moles } \text{H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{SO}_4^{2-}}{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ moles de } \text{SO}_4^{2-}$$

$$600 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1\,000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{0,20 \text{ moles } \text{Ba}(\text{OH})_2}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{Ba}^{2+}}{1 \text{ mol } \text{Ba}(\text{OH})_2} = 0,12 \text{ moles de } \text{Ba}^{2+}$$

$$600 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1\,000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{0,20 \text{ moles } \text{Ba}(\text{OH})_2}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{2 \text{ moles } \text{OH}^-}{1 \text{ mol } \text{Ba}(\text{OH})_2} = 0,24 \text{ moles } \text{OH}^-$$

Al mezclar las dos disoluciones, tienen lugar dos reacciones:



Como hay mayor número de moles de anión  $\text{OH}^-$  que de catión  $\text{H}_3\text{O}^+$ , todo el ácido sulfúrico quedará neutralizado. Con  $6 \cdot 10^{-2}$  moles de  $\text{H}_3\text{O}^+$  reaccionan  $6 \cdot 10^{-2}$  moles de  $\text{OH}^-$ , quedando en la disolución  $(0,24 - 0,06)$  moles = **0,18 moles  $\text{OH}^-$** . Su concentración será:

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,18 \text{ moles}}{(200 + 600) \text{ ml disolución}} \cdot \frac{1\,000 \text{ ml disolución}}{1 \text{ l disolución}} = 0,225 \text{ M}$$

Teniendo en cuenta el producto iónico del agua, podemos calcular la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  en la disolución:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{\text{w}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{0,225 \text{ M}} = 4,44 \cdot 10^{-14} \text{ M}$$

Los  $3 \cdot 10^{-2}$  moles de anión sulfato precipitan  $3 \cdot 10^{-2}$  moles de  $\text{Ba}^{2+}$ , quedando en la disolución  $(0,12 - 0,03)$  moles = **0,09 moles de  $\text{Ba}^{2+}$** . Por tanto:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{0,09 \text{ moles}}{(200 + 600) \text{ ml disolución}} \cdot \frac{1 \text{ 000 ml disolución}}{1 \text{ l disolución}} = 0,1125 \text{ M}$$

Por último, la concentración de anión sulfato en la disolución será:

$$[\text{SO}_4^{2-}] \approx \frac{K_{\text{ps}}(\text{BaSO}_4)}{[\text{Ba}^{2+}]} \approx \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{0,1125 \text{ M}} \approx 9,78 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

En resumen:

$[\text{Ba}^{2+}] = 0,1125 \text{ M}$	;	$[\text{SO}_4^{2-}] \approx 9,78 \cdot 10^{-10} \text{ M}$
$[\text{OH}^-] = 0,225 \text{ M}$	;	$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,44 \cdot 10^{-14} \text{ M}$

15.41. *Tenemos una disolución  $10^{-2} \text{ M}$  en iones  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ . ¿A qué pH se producirá la precipitación selectiva de los iones  $\text{Zn}^{2+}$  con ácido sulfhídrico?*

**Solución:** Teniendo en cuenta los valores de los productos de solubilidad del  $\text{ZnS}$  y del  $\text{FeS}$ :

$$K_{\text{ps}}(\text{ZnS}) = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-23}$$

$$K_{\text{ps}}(\text{FeS}) = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = 3,7 \cdot 10^{-19}$$

resulta lógico pensar que, dado que el producto de solubilidad del sulfuro de cinc es menor que el del monosulfuro de hierro, al añadir iones sulfuro a la disolución precipitará primero el sulfuro de cinc, que es el más insoluble.

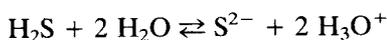
Los iones  $\text{Fe}^{2+}$  no precipitarán a menos que la concentración de anión sulfuro sea mayor que:

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{3,7 \cdot 10^{-19}}{10^{-2} \text{ M}} = 3,7 \cdot 10^{-17} \text{ M}$$

pero en ese momento la concentración de iones  $\text{Zn}^{2+}$  presentes en la disolución será:

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{1,3 \cdot 10^{-23}}{3,7 \cdot 10^{-17} \text{ M}} = 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

Este valor tan pequeño nos indica que antes de que comience a precipitar el  $\text{Fe}^{2+}$  lo ha hecho prácticamente todo el  $\text{Zn}^{2+}$ . El control de la concentración de iones  $\text{S}^{2-}$  necesaria para esta precipitación selectiva puede llevarse a cabo regulando el pH de la disolución. En efecto, para la reacción de disociación:



$K_a \approx 10^{-21}$ , y como una disolución saturada de sulfuro de hidrógeno es aproximadamente 0,1 M en  $H_2S$ , resulta que la concentración de catión hidronio necesaria para que precipiten todos los iones  $Zn^{2+}$ , sin hacerlo los  $Fe^{2+}$ , será:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_a \cdot [H_2S]}{[S^{2-}]}} = \sqrt{\frac{10^{-21} \cdot 10^{-1} \text{ M}}{3,7 \cdot 10^{-17} \text{ M}}} = 1,64 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

de donde:

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (1,64 \cdot 10^{-3}) \approx \boxed{2,8}$$

Si mantenemos la disolución a un pH aproximado de 2,8, se puede lograr que precipite prácticamente todo el sulfuro de cinc, sin hacerlo el de hierro (II). La consecución de dicho pH se puede llevar a cabo mediante una disolución reguladora de sulfato/hidrogenosulfato de sodio.

**15.42.** 50 ml de una disolución 0,1 M de cloruro de magnesio se mezclan con 50 ml de hidróxido de amonio 1 M. ¿Qué cantidad de cloruro de amonio se debe adicionar a la disolución para impedir la precipitación del hidróxido de magnesio?

$$(K_{ps[Mg(OH)_2]} = 3,4 \cdot 10^{-11}; K_b(NH_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}).$$

**Solución:** Tras mezclar las dos disoluciones, la concentración de ion magnesio será:  $[Mg^{2+}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ . Para que el hidróxido de magnesio no precipite se ha de cumplir que:

$$[OH^-] < \sqrt{\frac{K_{ps[Mg(OH)_2]}}{[Mg^{2+}]}} = \sqrt{\frac{3,4 \cdot 10^{-11}}{5 \cdot 10^{-2} \text{ M}}} = 2,61 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Esto se puede conseguir con una disolución reguladora de hidróxido de amonio-cloruro de amonio, tal que:

$$\frac{[OH^-] \cdot [sal]}{[base]} = K_b$$

Por lo tanto:

$$[sal] = [NH_4Cl] = \frac{K_b \cdot [base]}{[OH^-]} > \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5 \text{ M}}{2,61 \cdot 10^{-5} \text{ M}} = 0,345 \text{ M}$$

lo que equivale a la adición a la disolución de una cantidad de cloruro de amonio de:

$$100 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{0,345 \text{ moles } NH_4Cl}{1 \text{ l disolución}}$$

$$\cdot \frac{53,5 \text{ g } NH_4Cl}{1 \text{ mol } NH_4Cl} = \boxed{1,85 \text{ gramos de } NH_4Cl}$$

- 15.43. *Accidentalmente 0,02 mg de cloruro de sodio caen dentro de un frasco que contiene 400 ml de disolución  $2 \cdot 10^{-5}$  M de nitrato de plata. ¿Aparecerá un precipitado de AgCl? ( $K_{ps(AgCl)} = 1,8 \cdot 10^{-10}$ ).*

**Solución:** Al final tendremos:

$$[Ag^+] = [AgNO_3] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[Cl^-] = [NaCl] = \frac{0,02 \text{ mg NaCl}}{400 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{1 \text{ 000 ml disolución}}{1 \text{ l disolución}}$$

$$\cdot \frac{1 \text{ g NaCl}}{1 \text{ 000 mg NaCl}} \cdot \frac{1 \text{ mol NaCl}}{58,442 \text{ g NaCl}} = 8,56 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

Como  $[Ag^+] \cdot [Cl^-] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot 8,56 \cdot 10^{-7} \text{ M} = 1,71 \cdot 10^{-11} < K_{ps(AgCl)}$ , no aparecerá precipitado de AgCl.

- 15.44. *Hallar el valor del producto de solubilidad del cloruro de plata a 25 °C sabiendo que los potenciales normales de reducción de los electrodos  $Ag^+/Ag$  y  $Cl^-/AgCl(s)/Ag$  son, respectivamente, +0,80 V y +0,225 V.*

**Solución:** De acuerdo con la ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{n} \cdot \log Q = E^\circ + \frac{0,059}{1} \cdot \log [Ag^+]$$

tenemos:

$$\log [Ag^+] = \frac{E - E^\circ}{0,059} = \frac{0,225 \text{ V} - 0,80 \text{ V}}{0,059} = - 9,746$$

de donde:

$$[Ag^+] = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

Por consiguiente, el producto de solubilidad del cloruro de plata es:

$$\boxed{K_{ps(AgCl)} = 1,8 \cdot 10^{-10}}$$

- 15.45. *Escribir la fórmula de los complejos siguientes:*

- Ion pentacianonickolato (II);*
- Ion hidroxotetranitrosilosmiato (III);*
- Ion pentaquahidroxoaluminio;*
- Diamminadictlorocinc;*
- Triaquadictlorohidroxohierro (III).*

**Solución:**

- $[Ni(CN)_5]^{3-}$ ;
- $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ ;
- $FeCl_2(OH)(H_2O)_3$
- $[Os(NO_2)_4(OH)NO]^{2-}$ ;
- $ZnCl_2(NH_3)_2$ ;

15.46. Escribir la fórmula de los siguientes complejos:

- a) Nitrato de tetraaquadichlorocromo (III);
- b) Cloruro de tetraamminadichlorocobalto (III);
- c) Triamminatris(tiocianato)cromo (III);
- d) Pentacianonitrosilferrato (III) de amonio;
- e) Octakis(isotiocianato)uranato (IV) de calcio.

**Solución:**

- a)  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3$ ; c)  $\text{Cr}(\text{SCN})_3(\text{NH}_3)_3$ ; e)  $\text{Ca}_2[\text{U}(\text{NCS})_8]$ .
- b)  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ ; d)  $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ ;

15.47. Escribir la fórmula de los siguientes compuestos de coordinación:

- a) Amminatrichlorocuprato (II) de triamminacloroplatino (II);
- b) Tetracloroyodato (III) de calcio;
- c) Cloruro de tetramminadichlorocromo (III);
- d) Hexahidroxoantimoniato (V) de hexaaquamagnesio;
- e) Cianonitrosilbis(tiocarbonil)cobaltato (O) de potasio.

**Solución:**

- a)  $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_3][\text{CuCl}_3(\text{NH}_3)]$ ; d)  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$ ;
- b)  $\text{Ca}[\text{I Cl}_4]_2$ ; e)  $\text{K}[\text{Co}(\text{CN})(\text{CS})_2(\text{NO})]$ .
- c)  $[\text{CrCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ ;

15.48. Nombrar los siguientes complejos:

- a)  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ ; c)  $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ; e)  $\text{FeCl}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3$ .
- b)  $[\text{Os}(\text{NO}_2)_4(\text{OH})\text{NO}]^{2-}$ ; d)  $\text{ZnCl}_2(\text{NH}_3)_2$ ;

**Solución:**

- a) Ion pentacianoniccolato (II);
- b) Ion hidroxotetranitronitrosilosmiato (III);
- c) Ion pentaquahidroxoaluminio;
- d) Diamminadichlorocinc;
- e) Triaquadichlorohidroxohierro (III).

15.49. Nombrar los complejos siguientes:

- a)  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3$ ; c)  $\text{Cr}(\text{SCN})_3(\text{NH}_3)_3$ ; e)  $\text{Ca}_2[\text{U}(\text{NCS})_8]$ .
- b)  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ ; d)  $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ ;

**Solución:**

- a) Nitrato de tetraaquadichlorocromo (III);
- b) Cloruro de tetraamminadichlorocobalto (III);
- c) Triamminatris(tiocianato)cromo (III);
- d) Pentacianonitrosilferrato (III) de amonio;
- e) Octakis(isotiocianato)uranato (IV) de calcio.

15.50. Nombrar los compuestos de coordinación siguientes:

- a)  $[PtCl(NH_3)_3][CuCl_3(NH_3)]$ ;      d)  $[Mg(H_2O)_6][Sb(OH)_6]_2$ ;  
 b)  $Ca[ICl_4]_2$ ;                              e)  $K[Co(CN)(CS)_2(NO)]$ .  
 c)  $[CrCl_2(NH_3)_4]Cl$ ;

**Solución:**

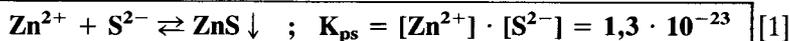
- a) Amminatriclorocuprato (II) de triamminacloroplatino (II);  
 b) Tetracloroyodato (III) de calcio;  
 c) Cloruro de tetramminadichlorocromo (III);  
 d) Hexahidroxoantimoniato (V) de hexaaquamagnesio;  
 e) Cianonitrosilbis(tiocarbonil)cobaltato(0) de potasio.

15.51. (\*) Los cationes cinc ( $Zn^{2+}$ ) pueden ser precipitados de sus disoluciones haciendo burbujear sulfuro de hidrógeno gas, puesto que el sulfuro de cinc es una sal muy insoluble ( $K_{ps} = 1,3 \cdot 10^{-23}$ ). Por otra parte, dichos iones pueden formar un complejo de fórmula  $[Zn(CN)_4]^{2-}$  con los aniones cianuro ( $CN^-$ ), siendo  $K_i = 2 \cdot 10^{-17}$  la constante de inestabilidad de dicho complejo.

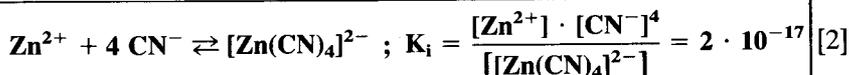
- a) Formular las reacciones de precipitación del sulfuro de cinc y de formación del complejo y escribir las expresiones matemáticas de su producto de solubilidad y constante de inestabilidad, respectivamente.  
 b) Si después de precipitar el sulfuro de cinc se adiciona sulfuro de sodio (soluble en agua), ¿aumenta o disminuye la solubilidad del primero? Razónese.  
 c) Si después de precipitar el sulfuro de cinc se adiciona cianuro de sodio (soluble en agua), ¿aumenta o disminuye la solubilidad del primero? Justifíquese.

**Solución:**

- a) Precipitación del sulfuro de cinc:



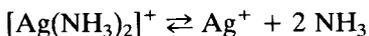
Formación del complejo  $Zn(CN)_4^{2-}$ :



- b) Al añadir a la disolución sulfuro de sodio, éste se disocia, originando un aumento de la concentración de anión sulfuro (efecto del ion común), lo que hace que el equilibrio [1] se desplace hacia la derecha, precipitando más sulfuro de cinc. Por tanto, **la solubilidad del ZnS disminuye**.  
 c) Al adicionar cianuro de sodio, aumenta la concentración de anión  $CN^-$  y el equilibrio [2] se desplace hacia la derecha, solubilizándose más cantidad del precipitado. **La solubilidad del ZnS aumenta**.

15.52. Se disuelven en agua 0,2 moles del ion complejo diamminaplata hasta obtener 1 litro de disolución. Si la constante de inestabilidad del complejo  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  es  $6,2 \cdot 10^{-8}$ , hallar las concentraciones de  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NH}_3$  y  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  en la disolución. (La constante de inestabilidad del complejo  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  es  $6,2 \cdot 10^{-8}$ ).

**Solución:** El complejo  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$  en disolución acuosa se disocia según:



Si llamamos  $x$  a la concentración de ion  $\text{Ag}^+$  presente en el equilibrio, la de amoníaco será  $2x$  y la del ion complejo sin disociar  $0,2 - x$ . Aplicando la ley de acción de masas, tenemos:

$$K_i = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = \frac{x \cdot (2x)^2}{0,2 - x} = 6,2 \cdot 10^{-8}$$

La resolución de la ecuación anterior conduce a:  $x = 1,46 \cdot 10^{-3}$ . Por tanto:

$[\text{Ag}^+] = 1,46 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ; $[\text{NH}_3] = 2,92 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ; $[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] \approx 0,2 \text{ M}$
--

15.53. Mezclamos volúmenes iguales de dos disoluciones: una  $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  en catión  $\text{Ag}^+$  y otra de amoníaco  $1 \text{ M}$ . ¿Cuánto valen las concentraciones de  $\text{Ag}^+$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  y  $\text{NH}_3$  en el equilibrio? (La constante de inestabilidad del complejo  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  es  $6,2 \cdot 10^{-8}$ ).

**Solución:** Al mezclar ambas disoluciones en volúmenes iguales, sus concentraciones respectivas quedan reducidas a la mitad. Como para el complejo  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  se cumple que:

Reacción de formación	$\text{Ag}^+$	+	$2 \text{NH}_3$	$\rightleftharpoons$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
Concentraciones en el equilibrio	$10^{-3} - x$		$0,5 - 2x$		$x$

aplicando la ley de acción de masas, tenemos:

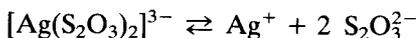
$$K_i = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = \frac{(10^{-3} - x) \cdot (0,5 - 2x)^2}{x} = 6,2 \cdot 10^{-8}$$

Resolviendo la anterior ecuación, se obtiene:

$[\text{Ag}^+] \approx 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ M}$ ; $[\text{NH}_3] = 0,498 \text{ M}$ ; $[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] \approx 10^{-3} \text{ M}$
---

- 15.54. Calcular la concentración de los iones  $S_2O_3^{2-}$  y  $Ag^+$  en una disolución  $5 \cdot 10^{-2} M$  de  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ . (La constante de inestabilidad del complejo  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$  es  $3,5 \cdot 10^{-14}$ ).

**Solución:** En disolución acuosa el complejo  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$  se disocia según:



Si llamamos  $x$  a la concentración de ion  $Ag^+$  presente en el equilibrio, la de anión tiosulfato será  $2x$  y la de ion complejo sin disociar,  $5 \cdot 10^{-2} - x$ . Aplicando la ley de acción de masas, tenemos:

$$K_i = \frac{[Ag^+] \cdot [S_2O_3^{2-}]^2}{[[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}]} = \frac{x \cdot (2x)^2}{5 \cdot 10^{-2} - x} = 3,5 \cdot 10^{-14}$$

Dado el valor tan pequeño de la constante de inestabilidad,  $x$  será también muy pequeño, con lo que se puede despreciar en el denominador frente a  $5 \cdot 10^{-2}$ , quedando la anterior ecuación reducida a:

$$\frac{4x^3}{5 \cdot 10^{-2}} = 3,5 \cdot 10^{-14}$$

obteniéndose como resultado:  $x = 7,6 \cdot 10^{-6}$ .

Por lo tanto:

$$\boxed{[Ag^+] = 7,6 \cdot 10^{-6} M \quad ; \quad [S_2O_3^{2-}] = 1,52 \cdot 10^{-5} M}$$

- 15.55. ¿Cuál será la concentración de anión tiosulfato en una disolución que es 0,2 molar en catión plata y 0,4 molar en  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ ?

**Solución:** De acuerdo con los datos del problema anterior, tenemos:

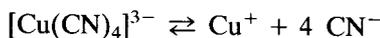
$$K_i = \frac{[Ag^+] \cdot [S_2O_3^{2-}]^2}{[[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}]} = \frac{0,2 M \cdot [S_2O_3^{2-}]^2}{0,4 M} = 3,5 \cdot 10^{-14}$$

de donde:

$$[S_2O_3^{2-}] = \sqrt{\frac{0,4 M \cdot 3,5 \cdot 10^{-14}}{0,2 M}} = \boxed{2,65 \cdot 10^{-7} M}$$

- 15.56. Calcular la constante de inestabilidad del complejo  $[Cu(CN)_4]^{3-}$ , sabiendo que en una disolución acuosa 0,1 M de  $K_3[Cu(CN)_4]$  la concentración de ion  $Cu^+$  es  $4,55 \cdot 10^{-7} M$ .

**Solución:** El ion complejo  $[Cu(CN)_4]^{3-}$  en disolución acuosa se disocia según:



Las concentraciones de las especies iónicas presentes en la disolución son:

$$\begin{aligned}[\text{Cu}^+] &= 4,55 \cdot 10^{-7} \text{ M} \\[\text{CN}^-] &= 4 \cdot [\text{Cu}^+] = 4 \cdot 4,55 \cdot 10^{-7} \text{ M} = 1,82 \cdot 10^{-6} \text{ M} \\[[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}] &= 0,1 \text{ M} - 4,55 \cdot 10^{-7} \text{ M} \approx 0,1 \text{ M}\end{aligned}$$

Aplicando al anterior equilibrio la ley de acción de masas, tenemos:

$$K_i = \frac{[\text{Cu}^+] \cdot [\text{CN}^-]^4}{[[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}]} = \frac{4,55 \cdot 10^{-7} \text{ M} \cdot (1,82 \cdot 10^{-6} \text{ M})^4}{0,1 \text{ M}} = \boxed{5 \cdot 10^{-29}}$$

- 15.57. *El cloruro de plata es una sal insoluble en agua ( $S \approx 10^{-5} \text{ M}$ ). Analizar cómo varía la solubilidad de dicha sal al añadir amoníaco a un precipitado de  $\text{AgCl}$  en equilibrio con su disolución saturada.*

**Solución:** En disolución saturada, la parte disuelta del cloruro de plata se encuentra totalmente disociada en sus iones  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Cl}^-$ :



Al añadir amoníaco a la disolución, los cationes  $\text{Ag}^+$  forman el ion complejo  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , con lo que la concentración de  $\text{Ag}^+$  en dicha disolución disminuirá, haciendo que se disuelva más cloruro de plata. La solubilidad de esta sal será ahora igual a la concentración de iones  $\text{Cl}^-$ , mientras que la concentración total de iones  $\text{Ag}^+$  será igual a la de dichos iones, que permanecen libres en la disolución más los combinados en forma de complejo amoniacal:

$$S = [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] + [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]$$

Como, por otra parte:  $[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{ps}(\text{AgCl})}}{[\text{Cl}^-]}$  (conforme a la expresión correspondiente al producto de solubilidad del cloruro de plata) y además:

$$[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{K_i}$$

(de acuerdo con la constante de inestabilidad del complejo), resulta:

$$S = \frac{K_{\text{ps}(\text{AgCl})}}{[\text{Cl}^-]} + \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{K_i} = \frac{K_{\text{ps}(\text{AgCl})}}{[\text{Cl}^-]} + \frac{K_{\text{ps}(\text{AgCl})} \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Cl}^-] \cdot K_i}$$

de donde:

$$S = \sqrt{K_{\text{ps}} + \frac{K_{\text{ps}}}{K_i} [\text{NH}_3]^2} = \sqrt{K_{\text{ps}} \cdot \left[ 1 + \frac{[\text{NH}_3]^2}{K_i} \right]}$$

Esta expresión pone de manifiesto que la solubilidad del cloruro de plata depende:

- del producto de solubilidad del cloruro de plata ( $K_{ps} = 1,8 \cdot 10^{-10}$ );
- de la constante de inestabilidad del complejo ( $K_i = 6,2 \cdot 10^{-8}$ );
- de la concentración de amoníaco en la disolución.

Ya que los dos primeros factores son, en este caso particular, inmodificables, la solubilidad del cloruro de plata vendrá determinada por la concentración de amoníaco.

- Si  $[\text{NH}_3] = 10^{-2} \text{ M}$ ,  $S = 5,4 \cdot 10^{-4}$  moles/litro.
- Si  $[\text{NH}_3] = 1 \text{ M}$ ,  $S = 5,4 \cdot 10^{-2}$  moles/litro.

Vemos, por tanto, que al aumentar la concentración de amoníaco aumenta la solubilidad del cloruro de plata, llegando éste a disolverse cuando la concentración de amoníaco sea 1 M, si bien incluso cuando la concentración es inferior la solubilidad se hace mayor que en agua pura.

- 15.58. a) *¿Se disolverá el yoduro de plata en una disolución  $5,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  de amoníaco? (El producto de solubilidad del yoduro de plata es  $1,7 \cdot 10^{-16}$ ).*  
b) *¿Qué habrá que hacer para conseguir su disolución?*

**Solución:**

- a) En este caso la solubilidad valdrá (véase problema anterior):

$$S = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-16} \cdot \left[ 1 + \frac{(5,4 \cdot 10^{-2} \text{ M})^2}{6,2 \cdot 10^{-8}} \right]} = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ moles/litro}$$

resultado que nos indica que el yoduro de plata, a causa de su producto de solubilidad elevado, **apenas se disuelve** en una disolución de amoníaco  $5,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .

- b) **Para conseguir disolver el yoduro de plata será necesario emplear un agente acomplejante que forme con los cationes  $\text{Ag}^+$  (o bien con los aniones  $\text{I}^-$ ) un complejo más estable que el  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ .**

Se puede utilizar con esta finalidad un cianuro cualquiera, pues el complejo  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  tiene una constante de inestabilidad sumamente pequeña ( $K_i = 4,5 \cdot 10^{-19}$ ). Siguiendo un razonamiento análogo al del problema anterior, se llega a la conclusión de que la solubilidad del yoduro de plata en una disolución 0,1 M de ion cianuro es de 2 moles/litro, es decir, que el  $\text{AgI}$  se disuelve completamente.

- 15.59. *¿Cuántos gramos de cloruro de plata se pueden disolver en 1 litro de disolución 2 M de amoníaco?*

**Solución:** Según vimos en el problema 15.57, la solubilidad del cloruro de plata en dicha disolución es:

$$S = \sqrt{K_{ps} \cdot \left[ 1 + \frac{[\text{NH}_3]^2}{K_i} \right]} =$$

$$= \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10} \cdot \left[ 1 + \frac{(2 \text{ M})^2}{6,2 \cdot 10^{-8}} \right]} = 0,108 \text{ moles/litro}$$

Por tanto, la masa de cloruro de plata que se disuelve en 1 litro de disolución amoniacal es:

$$1 \text{ l disolución} \cdot \frac{0,108 \text{ moles AgCl}}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{143,3 \text{ g AgCl}}{1 \text{ mol AgCl}} = \boxed{15,5 \text{ g de AgCl}}$$

15.60. *Calcular la cantidad de cloruro de plata que se puede disolver a 25 °C en 2 litros de una disolución 10 molar en iones  $\text{Cl}^-$ . A dicha temperatura, el producto de solubilidad del cloruro de plata es  $1,8 \cdot 10^{-10}$  y la constante de inestabilidad del complejo  $[\text{AgCl}_2]^-$ ,  $9 \cdot 10^{-6}$ .*

**Solución:** Consideremos los dos equilibrios: el de precipitación del cloruro de plata y el de disociación del complejo:

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = K_{ps} = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$\frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]^2}{[[\text{AgCl}_2]^-]} = K_i = 9 \cdot 10^{-6}$$

De ambas ecuaciones se obtiene:

$$\frac{K_{ps} \cdot [\text{Cl}^-]}{[[\text{AgCl}_2]^-]} = K_i$$

Llamemos  $x$  al número de moles de  $\text{AgCl}$  que se pueden disolver en 1 litro de disolución. Todo este cloruro de plata pasará a formar el complejo  $[\text{AgCl}_2]^-$ . Por tanto:

$$x = [[\text{AgCl}_2]^-] = \frac{K_{ps} \cdot [\text{Cl}^-]}{K_i} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10} \cdot 10 \text{ M}}{9 \cdot 10^{-6}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ moles/litro}$$

En 2 litros de la disolución clorhídrica se pueden disolver:

$$2 \text{ litros} \cdot \frac{2 \cdot 10^{-4} \text{ moles AgCl}}{\text{litro}} \cdot \frac{143,323 \text{ g AgCl}}{1 \text{ mol AgCl}} = \boxed{0,0573 \text{ g de AgCl}}$$

# 16. HIDRÓGENO, NITRÓGENO, AMONÍACO Y ÁCIDO NÍTRICO

## FORMULARIO-RESUMEN

	Hidrógeno	Nitrógeno	Amoníaco	Ac. nítrico
Número atómico	1	7	—	—
Masa atómica (u)	1,008	14,008	—	—
Masa molecular (u)	2,016	28,016	17,03	63,016
Densidad (g/l) en c.n.	0,08987	1,2506	0,771	1,52 g/cm <sup>3</sup>
Solubilidad en agua	19,2 (ml/l <sub>H<sub>2</sub>O</sub> )	2,33 vol/100 <sub>agua</sub>	539 g/l	soluble en todas proporciones
Punto de ebullición (°C)	-252,78	-195,81	-33,5	81,4
Punto de fusión (°C)	-259	-210	-77,7	-41,6
Temperatura crítica (°C)	-239,9	-147,1	132,5	—
Presión crítica (atm)	12,8	33,5	111,5	—

## ÓXIDOS DE NITRÓGENO

Nombre	Fórmula	Masa molecular	Estado físico	PE	PF
Óxido nitroso	N <sub>2</sub> O	44,016	Gas	-88,5	-90,8
Óxido nítrico	NO	30,008	Gas	-151,8	-163,6
Sesquióxido de nitrógeno	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	76,016	Gas Líquido	3,5	-103
Dióxido de nitrógeno	NO <sub>2</sub>	46,008	Gas Líquido	21,3	-11,2
Pentaóxido de dinitrógeno	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	108,016	Sólido	Inestable por encima de 30 °C	

## 16. HIDRÓGENO, NITRÓGENO AMONÍACO Y ÁCIDO NÍTRICO

- 16.1. *Un filamento de platino, encerrado en una ampolla con atmósfera de nitrógeno, se pone incandescente cuando por él circula una determinada corriente eléctrica.*

*¿Qué sucedería si en la ampolla hubiese una atmósfera de hidrógeno?*

**Solución:** Debido a la gran movilidad que poseen las moléculas de hidrógeno, su conductividad calorífica será alta y, en consecuencia, al transmitir calor fácilmente a las paredes de la ampolla y al exterior, el hilo de platino se enfriará y dejará de estar incandescente.

- 16.2. *Si se desea obtener hidrógeno por ataque de un metal con ácido sulfúrico, ¿cuáles de los siguientes metales: Fe, Cu, Ag, Al, Au, Zn, se pueden emplear?*

**Solución:** Se podrán emplear aquellos metales que estén situados por encima del hidrógeno en la tabla de potenciales de reducción. Tal es el caso del hierro, aluminio y cinc.

- 16.3. *El hidrógeno es más ligero que el oxígeno. No obstante, si una probeta con hidrógeno se invierte y se dispone boca a boca con otra de oxígeno que se mantiene derecha, en ambas probetas hay una mezcla de ambos gases. ¿Cómo se explica el fenómeno?*

**Solución:** Debido al gran poder de difusión del hidrógeno, sus moléculas se difunden hacia abajo, mezclándose con las del oxígeno, y las de éste se difunden hacia arriba, mezclándose con las de hidrógeno. Si ambas probetas se cierran con una placa de vidrio y se llevan a la llama de un mechero, se observará una ligera explosión; prueba evidente de la mezcla hidrógeno-oxígeno.

- 16.4. *¿Por qué se utilizó durante mucho tiempo el hidrógeno para el llenado de globos? ¿Por qué fue luego sustituido por helio?*

**Solución:** El hidrógeno se utilizó durante bastante tiempo para el llenado de globos, por ser su densidad menor que la del aire. Sin embargo, a causa de su inflamabilidad, fue luego sustituido por helio, de casi similar poder ascensional.

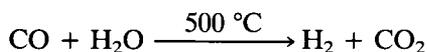
- 16.5. *Con el soplete oxhídrico se obtienen temperaturas más altas utilizando oxígeno en vez de aire. ¿Por qué?*

**Solución:** Si se utiliza oxígeno, el calor liberado afecta a una cantidad menor de mezcla gaseosa, con lo que será mayor la temperatura alcanzada. En cambio, si se utiliza aire, el nitrógeno contenido en él absorberá gran parte del calor producido.

- 16.6. *¿Qué es el gas de agua? ¿Cómo se puede separar en dicho gas el hidrógeno del monóxido de carbono?*

**Solución:** El gas de agua es una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno.

Si el gas de agua se mezcla con vapor y se hace pasar a través de un catalizador de óxidos de hierro, torio y cromo, se verifica la reacción:



puediendo separarse el  $\text{CO}_2$  disolviéndolo en agua a presión.

- 16.7. *Se tratan 4,8 gramos de granalla de cinc con una disolución 0,6 molar de ácido sulfúrico, verificándose la reacción a 50 °C. Calcular el volumen total de hidrógeno desprendido, medido en las condiciones experimentales.*

**Solución:** La ecuación química representativa de la reacción que tiene lugar es:



El número de moles de hidrógeno que se desprenden es:

$$n = 4,8 \text{ g Zn} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,37 \text{ g Zn}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol Zn}} = 0,07343 \text{ moles de H}_2$$

y ocupan un volumen:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,07343 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 323 \text{ K}}{1 \text{ atm}} =$$

$$= \boxed{1,94 \text{ litros H}_2}$$

- 16.8. *¿Qué volumen de hidrógeno, medido en condiciones normales, se obtiene al reaccionar una disolución de hidróxido de sodio con 1,5 kg de aluminio puro?*

**Solución:** Se verifica la reacción:



El volumen de hidrógeno, en condiciones normales, que se obtiene, es:

$$V = 1,5 \text{ kg Al} \cdot \frac{1\,000 \text{ g Al}}{1 \text{ kg Al}} \cdot \frac{1 \text{ mol Al}}{26,981 \text{ g Al}} \cdot \frac{3 \text{ moles H}_2}{2 \text{ moles Al}} \cdot$$

$$\frac{22,414 \text{ l H}_2 \text{ (c. n.)}}{1 \text{ mol H}_2} = \boxed{1\,869 \text{ litros de H}_2 \text{ (c. n.)}}$$

- 16.9. *Reaccionan 10 gramos de cinc puro con 100 ml de una disolución de ácido sulfúrico 6 N. Calcular la molaridad de la disolución resultante en sulfato de cinc y en ácido sulfúrico, así como el volumen de hidrógeno desprendido, medido en condiciones normales.*

**Solución:** La reacción que tiene lugar es:



A partir de 10 gramos de cinc se obtienen:

$$10 \text{ g Zn} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,37 \text{ g Zn}} \cdot \frac{1 \text{ mol ZnSO}_4}{1 \text{ mol Zn}} = 0,153 \text{ moles de ZnSO}_4$$

Por tanto, la molaridad de la disolución en sulfato de cinc será:

$$M = \frac{0,153 \text{ moles ZnSO}_4}{100 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{1 \text{ 000 ml disolución}}{1 \text{ l disolución}} = \boxed{1,53 \text{ M}}$$

La disolución inicial de ácido sulfúrico es 3 M, existiendo un total de:

$$\begin{aligned} 100 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1 \text{ 000 ml disolución}} \cdot \frac{3 \text{ moles H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ l disolución}} &= \\ &= 0,3 \text{ moles de H}_2\text{SO}_4 \end{aligned}$$

Al reaccionar con el cinc se consumen:

$$10 \text{ g Zn} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,37 \text{ g Zn}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol Zn}} = 0,153 \text{ moles de H}_2\text{SO}_4$$

Por tanto, al final tendremos:  $(0,3 - 0,153)$  moles = 0,147 moles de ácido sulfúrico disueltos en 100 ml de disolución. La molaridad de esta disolución respecto al ácido sulfúrico será:

$$M = \frac{0,147 \text{ moles H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{1 \text{ 000 ml disolución}}{1 \text{ l disolución}} = \boxed{1,47 \text{ M}}$$

Calculemos, por último, el volumen de hidrógeno desprendido, medido en condiciones normales:

$$\begin{aligned} V &= 10 \text{ g Zn} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,37 \text{ g Zn}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol Zn}} \cdot \frac{22,414 \text{ l H}_2 \text{ (c. n.)}}{1 \text{ mol H}_2} = \\ &= \boxed{3,43 \text{ litros de H}_2 \text{ (c. n.)}} \end{aligned}$$

- 16.10. *Se trata una muestra de 1,550 gramos de níquel con 30 ml de disolución 2 N de ácido sulfúrico. El exceso de ácido se valora por retroceso con una disolución 0,1 N de hidróxido de sodio, consumiéndose 167 ml de la disolución alcalina. Calcular el tanto por ciento de riqueza de la muestra de níquel.*

**Solución:** Atacamos la muestra de níquel con:

$$30 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1\,000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{2 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ l disolución}} = \\ = 0,06 \text{ eq-g de H}_2\text{SO}_4$$

El ácido sulfúrico reacciona con el níquel de acuerdo con la ecuación:



Acabada la reacción, el número de equivalentes-gramo de ácido sulfúrico en exceso, valorados por retroceso, es:

$$167 \text{ ml disolución NaOH} \cdot \frac{1 \text{ l disolución NaOH}}{1\,000 \text{ ml disolución NaOH}} \cdot \\ \cdot \frac{0,1 \text{ eq-g NaOH}}{1 \text{ l disolución NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ eq-g NaOH}} = 0,0167 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4$$

Reaccionaron, por tanto,  $(0,06 - 0,0167) \text{ eq-g} = 0,0433 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4$ , que corresponden a una cantidad de níquel de:

$$0,0433 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1 \text{ eq-g Ni}}{1 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol Ni}}{2 \text{ eq-g Ni}} \cdot \frac{58,71 \text{ g Ni}}{1 \text{ mol Ni}} = \\ = 1,271 \text{ g de Ni}$$

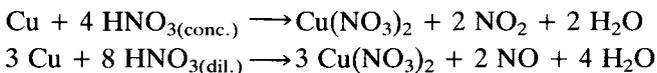
En consecuencia, el tanto por ciento de riqueza en la muestra de níquel será:

$$\% = \frac{1,271 \text{ g Ni}}{1,550 \text{ g muestra}} \cdot 100 = \boxed{82 \% \text{ de riqueza}}$$

**16.11.** *Explica y escribe las reacciones correspondientes al comportamiento del cobre frente a los ácidos clorhídrico, nítrico y cianhídrico.*

**Solución:** Como el cobre se encuentra situado por debajo del hidrógeno en la tabla de potenciales de reducción, no puede reaccionar con el ácido clorhídrico, ya que éste no es oxidante.

Con el ácido nítrico, que es oxidante, sí reacciona, originando  $\text{NO}_2$  o  $\text{NO}$ , según que la disolución ácida sea, respectivamente, concentrada o diluida:



En general, se producen simultáneamente los dos óxidos de nitrógeno, siendo tanto mayor la proporción de  $\text{NO}_2$  cuanto más concentrado sea el ácido.

El cobre metálico no se disuelve en ácido cianhídrico, pero sus sales forman complejos cianurados, tales como, por ejemplo, el  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ .

16.12. Indicar razonadamente cuáles de las siguientes afirmaciones son ciertas y cuáles falsas:

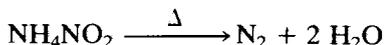
- El nitrógeno forma con facilidad iones  $N^{3+}$ .
- Las disoluciones de anión nitrato son siempre oxidantes muy fuertes.
- El dióxido de nitrógeno puede actuar como oxidante y como reductor.
- El ion hidruro,  $H^-$ , sólo puede existir en disolución acuosa.
- El hidrógeno molecular es un reductor fuerte, incluso a temperatura baja.

**Solución:**

- Falsa.** Para formar iones  $N^{3+}$  se requiere una energía de ionización bastante elevada (91,6 eV).
- Cierta.** Todos los nitratos en disolución ácida son agentes oxidantes bastante enérgicos, reduciéndose a compuestos de nitrógeno en los que el número de oxidación de este elemento varía desde +4 a -3, dependiendo el producto formado de la concentración del ácido, del agente reductor al que se enfrenta y de la temperatura, si bien, por lo general, se obtiene una mezcla de sustancias.
- Cierta,** ya que el nitrógeno, en el  $NO_2$ , se encuentra en un estado de oxidación intermedio.
- Falsa.** El ion  $H^-$ , característico de los hidruros, no puede existir en disolución acuosa, pues reacciona con el agua liberando hidrógeno y formando el hidróxido correspondiente.
- Falsa.** A temperatura ordinaria el hidrógeno molecular es bastante inerte.

16.13. ¿Qué cantidad de nitrito de amonio,  $NH_4NO_2$ , de un 80 % de pureza, es preciso calentar para obtener 50 litros de nitrógeno, medidos en condiciones normales?

**Solución:** Al calentar el nitrito de amonio se descompone de acuerdo con la ecuación:



Por tanto:

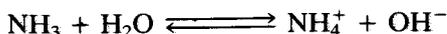
$$50 \text{ l } N_2 \text{ (c. n.)} \cdot \frac{1 \text{ mol } N_2}{22,414 \text{ l } N_2 \text{ (c. n.)}} \cdot \frac{1 \text{ mol } NH_4NO_2}{1 \text{ mol } N_2} \cdot \frac{64 \text{ g } NH_4NO_2}{1 \text{ mol } NH_4NO_2} \cdot \frac{100 \text{ g nitrito de amonio}}{80 \text{ g } NH_4NO_2} = \boxed{178,46 \text{ g nitrito de amonio}}$$

16.14. ¿Por qué el amoníaco se puede utilizar como refrigerante?

**Solución:** A causa de su elevado calor de vaporización.

16.15. ¿Por qué una disolución acuosa de amoníaco enrojece la fenolftaleína, y esta disolución enrojecida se vuelve incolora al añadir una sal amónica?

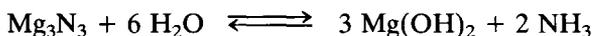
**Solución:** Una disolución acuosa de amoníaco enrojece la fenolftaleína a causa de su carácter básico:



Sin embargo, al añadir una sal amónica (disolución reguladora), y aumentar la concentración de catión amonio en el equilibrio, éste se desplaza hacia la izquierda, disminuyendo la concentración de anión  $\text{OH}^-$  en la disolución, con lo que su pH disminuye.

16.16. *Una disolución acuosa de nitruro de magnesio, ¿será ácida, básica o neutra?*

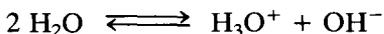
**Solución:** El nitruro de magnesio en disolución se hidroliza, originando hidróxido de magnesio y amoníaco:



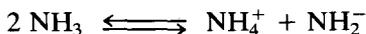
El carácter de estas dos sustancias explica el comportamiento **básico** de la disolución.

16.17. *Explicar las analogías en el comportamiento de una disolución acuosa de cloruro de hidrógeno y otra de cloruro de amonio en amoníaco líquido.*

**Solución:** Tanto el agua como el amoníaco líquido son disolventes que se autoionizan, originando la primera cationes hidronio y aniones hidróxido:



y el segundo cationes amonio y aniones amiduro:



Se comportarán como ácidos en disolución acuosa todas aquellas sustancias que, disueltas, originen cationes hidronio: éste es el caso del cloruro de hidrógeno. En cambio, en amoníaco líquido serán ácidas aquellas sustancias que al disociarse den lugar a cationes amonio.

Por tanto, **el cloruro de hidrógeno en disolución acuosa y el cloruro de amonio en amoníaco líquido se comportarán como ácidos.**

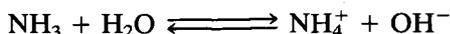
16.18. *Indicar cuáles de las siguientes afirmaciones referentes al amoníaco y a las sales amónicas son ciertas y cuáles falsas:*

- Las sales amónicas pueden, en ocasiones, actuar como oxidantes.*
- El pH de las disoluciones acuosas de amoníaco es mayor que 7.*
- Por consiguiente, las disoluciones acuosas de cloruro de amonio tienen también un pH mayor que 7.*
- El amoníaco se comporta como una base de Lewis, siendo capaz de formar iones complejos con muchos cationes de los metales de transición.*
- El amoníaco es un buen disolvente de muchas sustancias porque en su composición interviene el hidrógeno.*

**Solución:**

- Falsa.** Si las sales amónicas actuaran como oxidantes, ellas tendrían que reducirse, lo cual es imposible, dado que en las sales amónicas el nitrógeno se encuentra en su estado de oxidación inferior.

- b) **Cierta.** El amoníaco en disolución acuosa se disocia, originando aniones  $\text{OH}^-$ :

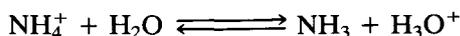


Debido a la presencia de estos iones, el pH de la disolución será mayor que 7.

- c) **Falsa.** El cloruro de amonio en disolución se disocia prácticamente en su totalidad, de acuerdo con la ecuación:

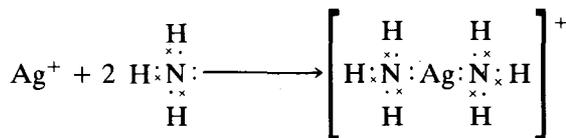


hidrolizándose a continuación el catión amonio según:



La presencia de cationes hidronio en la disolución confiere a ésta carácter ácido. Por consiguiente, el pH de la disolución será menor que 7.

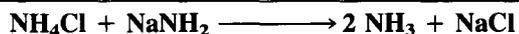
- d) **Cierta.** Sirva como ejemplo el ion complejo que forma el amoníaco con el catión  $\text{Ag}^+$ :



- e) **Cierta.** La posibilidad de formación de enlaces de hidrógeno explica, en parte, el buen poder disolvente del amoníaco.

- 16.19. *Escribir la ecuación correspondiente a la reacción de neutralización que tiene lugar entre el cloruro de amonio y el amiduro de sodio, ambos disueltos en amoníaco líquido.*

**Solución:**



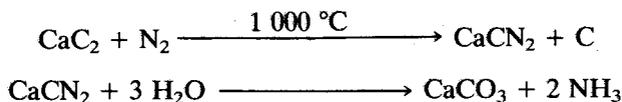
O bien:



- 16.20. *Para obtener 2 toneladas de amoníaco mediante el procedimiento de Frank y Caro, ¿qué cantidad de cal,  $\text{CaO}$ , de un 85 % de riqueza se necesita?*

**Solución:** La obtención de amoníaco por este método tiene lugar en las tres fases siguientes:





Estas ecuaciones indican que, para obtener 2 moles de  $\text{NH}_3$ , se precisa partir de 1 mol de  $\text{CaO}$ . Por consiguiente:

$$2\text{ t NH}_3 \cdot \frac{10^6\text{ g NH}_3}{1\text{ t NH}_3} \cdot \frac{1\text{ mol NH}_3}{17,03\text{ g NH}_3} \cdot \frac{1\text{ mol CaO}}{2\text{ moles NH}_3} \cdot \frac{56,08\text{ g CaO}}{1\text{ mol CaO}} \cdot \frac{100\text{ g cal}}{85\text{ g CaO}} \cdot \frac{1\text{ t cal}}{10^6\text{ g cal}} = \boxed{3,874\text{ toneladas de cal}}$$

- 16.21. *A partir de 1 litro de disolución de amoníaco, del 22 % en peso y de densidad  $0,92\text{ g/cm}^3$ , ¿qué volumen de amoníaco gaseoso, medido a  $27\text{ }^\circ\text{C}$  y  $720\text{ mm de Hg}$ , se puede obtener?*

**Solución:** El número de moles de amoníaco gaseoso que se obtienen es:

$$n = 1\text{ l disolución} \cdot \frac{1\,000\text{ cm}^3\text{ disolución}}{1\text{ l disolución}} \cdot \frac{0,92\text{ g disolución}}{1\text{ cm}^3\text{ disolución}} \cdot \frac{22\text{ g NH}_3}{100\text{ g disolución}} \cdot \frac{1\text{ mol NH}_3}{17,03\text{ g NH}_3} = 11,8849\text{ moles de NH}_3$$

El volumen que ocupa este amoníaco en las condiciones del problema será:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{11,8849\text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300\text{ K}}{720\text{ mm Hg} \cdot \frac{1\text{ atm}}{760\text{ mm Hg}}} = \boxed{308,6\text{ l de NH}_3}$$

- 16.22. *Al oxidar 204 gramos de amoníaco, ¿qué volumen de disolución  $0,4\text{ M}$  de ácido nítrico se puede obtener?*

**Solución:** Tengamos en cuenta que 1 mol de amoníaco, por oxidación, da lugar a la formación de 1 mol de ácido nítrico. De acuerdo con ello:

$$204\text{ g NH}_3 \cdot \frac{1\text{ mol NH}_3}{17\text{ g NH}_3} \cdot \frac{1\text{ mol HNO}_3}{1\text{ mol NH}_3} \cdot \frac{1\text{ l disolución HNO}_3}{0,4\text{ moles HNO}_3} = \boxed{30\text{ litros de disolución de HNO}_3}$$

- 16.23. ¿Qué volumen de aire (20 % de oxígeno), medido a 600 °C y 1,2 atmósferas, se requiere para oxidar completamente 50 litros de amoníaco (c. n.) a ácido nítrico?

**Solución:** La reacción de oxidación del amoníaco a ácido nítrico se puede esquematizar de la forma siguiente:



Por consiguiente, el número de moles de oxígeno necesarios para oxidar los 50 litros de amoníaco (c. n.) será:

$$\begin{aligned} n &= 50 \text{ l NH}_3 \text{ (c. n.)} \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_3}{22,4 \text{ l NH}_3 \text{ (c. n.)}} \cdot \frac{2 \text{ moles O}_2}{1 \text{ mol NH}_3} = \\ &= 4,464 \text{ moles O}_2 \end{aligned}$$

El volumen que ocupa este oxígeno a 600 °C y 1,2 atmósferas de presión es:

$$\begin{aligned} V &= \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{4,464 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 873 \text{ K}}{1,2 \text{ atm}} = \\ &= 266,3 \text{ l O}_2 \end{aligned}$$

Como el aire contiene un 20 % de oxígeno, el volumen de aire necesario será:

$$V = 266,3 \text{ l O}_2 \cdot \frac{100 \text{ l aire}}{20 \text{ l O}_2} = \boxed{1 \text{ 332 litros de aire}}$$

- 16.24. ¿Por qué, si la reacción de síntesis del amoníaco es exotérmica, ésta se verifica a temperaturas relativamente elevadas?

**Solución:** El empleo de altas temperaturas tiene como objeto acelerar la velocidad de la reacción:  $\text{N}_{2(\text{g})} + 3 \text{H}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \text{NH}_{3(\text{g})}$ , pues a temperatura baja se realiza tan lentamente que no resulta rentable.

- 16.25. Determinar el volumen de gas amoníaco, medido a 27 °C de temperatura y 750 mm de Hg de presión, que se necesita para neutralizar 50 gramos de una disolución de ácido sulfúrico al 12 % en peso.

**Solución:** El número de moles de amoníaco gaseoso necesarios para la neutralización es:

$$\begin{aligned} n &= 50 \text{ g disolución} \cdot \frac{12 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \cdot \\ &\cdot \frac{2 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ eq-g NH}_3}{1 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_3}{1 \text{ eq-g NH}_3} = 0,12245 \text{ moles de NH}_3 \end{aligned}$$

El volumen que ocupa este amoníaco en las condiciones del problema será:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,12245 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K}}{750 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}}} =$$

$$= \boxed{3,05 \text{ litros de NH}_3}$$

- 16.26. ¿Cuál es la concentración de una disolución de amoníaco, de densidad  $0,907 \text{ g/cm}^3$ , sabiendo que al diluir  $50 \text{ cm}^3$  a 1 litro,  $50 \text{ cm}^3$  de esta disolución diluida gastan  $34,5 \text{ ml}$  de un ácido normal, factor  $0,965$ ?

**Solución:** La normalidad de la disolución diluida es:

$$N_b = \frac{V_a \cdot N_a}{V_b} = \frac{34,5 \text{ ml} \cdot 0,965 \text{ N}}{50 \text{ ml}} = 0,66585 \text{ N}$$

Como esta disolución proviene de diluir  $50 \text{ cm}^3$  a 1 litro, la normalidad de la disolución concentrada será:

$$N = 20 \cdot 0,66585 \text{ N} = 13,317 \text{ N}$$

Por tanto:

$$13,317 \frac{\text{eq-g NH}_3}{\text{l disolución}} \cdot \frac{17 \text{ g NH}_3}{1 \text{ eq-g NH}_3} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ disolución}}{0,907 \text{ g disolución}} \cdot 100 = \boxed{25 \% \text{ de NH}_3}$$

- 16.27. Para la reacción:  $\frac{1}{2} N_{2(g)} + \frac{3}{2} H_{2(g)} \rightleftharpoons NH_{3(g)}$  a las temperaturas de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , las constantes  $K_p$  valen, respectivamente,  $0,01291$  y  $0,0072$ . Hallar el calor medio de formación del amoníaco a presión constante en dicho intervalo de temperaturas.

**Solución:** Aplicando la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = - \frac{\Delta H}{R} \cdot \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

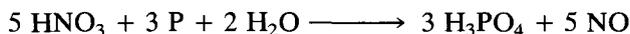
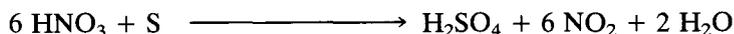
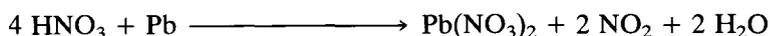
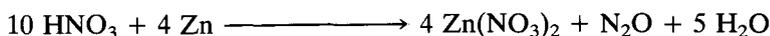
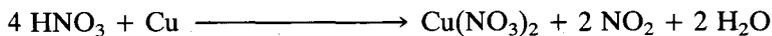
resulta:

$$\Delta H = - \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}}}{T_1 - T_2} =$$

$$= - \frac{8,3144 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 673 \text{ K} \cdot 723 \text{ K} \cdot \ln \frac{0,0072}{0,01291}}{673 \text{ K} - 723 \text{ K}} = \boxed{-47\,246 \text{ J/mol}}$$

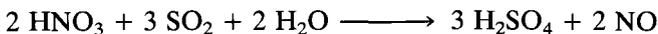
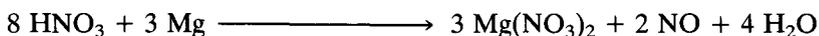
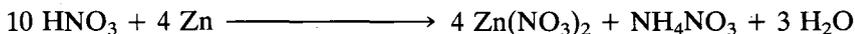
16.28. *Escribir e igualar las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones del ácido nítrico concentrado con cobre, cinc, plomo, azufre, yodo y fósforo.*

**Solución:** Las ecuaciones, una vez igualadas, son las siguientes:



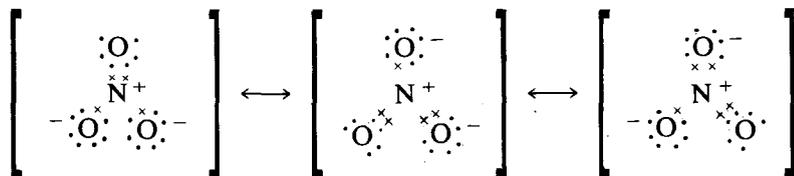
16.29. *Escribir e igualar las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones del ácido nítrico diluido con cinc, magnesio, plata, sulfuro de hidrógeno y dióxido de azufre.*

**Solución:** Las ecuaciones, una vez igualadas, son las siguientes:

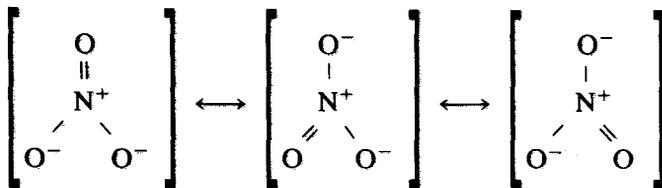


16.30. *Escribir las fórmulas resonantes correspondientes a la estructura del anión nitrato.*

**Solución:**



o más sencillamente:



16.31. Indicar cuáles de las siguientes afirmaciones referentes al ácido nítrico y a los nitratos son ciertas y cuáles falsas.

- Frente a oxidantes muy fuertes, el ácido nítrico puede actuar como reductor.
- El ácido nítrico concentrado sólo ataca a los metales situados por debajo del hidrógeno en la serie electromotriz.
- Las disoluciones de los nitratos de los metales alcalinos tienen un pH inferior a 7, a causa de que el ácido nítrico es muy fuerte.
- Los nitratos son sustancias oxidantes e inestables térmicamente.

**Solución:**

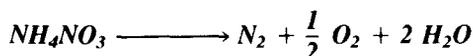
- Falsa.** El ácido nítrico nunca puede actuar como reductor, pues ello implicaría que pudiese pasar a un estado de oxidación superior, lo cual resulta imposible.
- Falsa.** El ácido nítrico, dado su carácter oxidante, ataca a la mayoría de los metales y, desde luego, con mayor facilidad a los situados por encima del hidrógeno en la serie electromotriz.
- Falsa.** Las disoluciones de los nitratos de los metales alcalinos no experimentan hidrólisis. Por consiguiente, su pH es aproximadamente 7.
- Cierta.** Todos los nitratos, lo mismo que el ácido nítrico, son sustancias oxidantes.

16.32. ¿Podrá el ácido nítrico actuar en algún caso como reductor? ¿Y el amoníaco como oxidante?

**Solución:** El ácido nítrico nunca puede actuar como reductor, ya que en dicha sustancia el nitrógeno se encuentra en su estado superior de oxidación.

Por análoga razón, el amoníaco nunca puede actuar como oxidante, ya que ello implicaría que se pudiese reducir, lo cual es imposible, puesto que el nitrógeno, en el amoníaco, se encuentra en su estado de oxidación inferior.

16.33 El nitrato de amonio sólido (densidad = 1,725 g/cm<sup>3</sup>) se descompone explosivamente de acuerdo con la ecuación:



Hallar la relación entre el volumen de nitrato de amonio sólido y el de los gases producidos en su explosión a la temperatura de 1 120 °C.

**Solución:** La ecuación representativa de la descomposición del nitrato de amonio pone de manifiesto que 1 mol de esta sustancia sólida origina, al explosionar, 3,5 moles de gases. Por tanto, 1 cm<sup>3</sup> de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> da lugar a:

$$1 \text{ cm}^3 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot \frac{1,725 \text{ g NH}_4\text{NO}_3}{1 \text{ cm}^3 \text{ NH}_4\text{NO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_4\text{NO}_3}{80 \text{ g NH}_4\text{NO}_3} \cdot \frac{3,5 \text{ moles gases}}{1 \text{ mol NH}_4\text{NO}_3} = 0,07547 \text{ moles de gases}$$

los cuales a 1 120 °C y 1 atm de presión ocupan un volumen de:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,07547 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 1 393 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 8,62 \text{ litros gas} = 8 620 \text{ cm}^3 \text{ de gas}$$

Por consiguiente, la relación entre el volumen del nitrato de amonio sólido y el de los gases producidos en su explosión es:

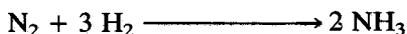
<b>1/8 620</b>
----------------

16.34. (\*) *En una planta semiindustrial se procede a sintetizar amoníaco mediante el método de Haber-Bosch, para oxidarlo después a ácido nítrico (pasos intermedios: oxidación a NO, oxidación a NO<sub>2</sub> y dismutación en agua de éste a ácido nítrico y NO). El rendimiento del proceso Haber-Bosch es del 95 %, mientras que el de oxidación es del 90 %. El NO procedente de la dismutación no se recicla.*

- a) *Formular los procesos que tienen lugar.*
- b) *¿Cuántos kilogramos de ácido nítrico del 55 % en peso se obtendrán por cada 100 kg de hidrógeno?*

**Solución:**

- a) Los procesos que se verifican simultáneamente son:



b)

$$\begin{aligned} & 100 \text{ kg H}_2 \cdot \frac{1\,000 \text{ g H}_2}{1 \text{ kg H}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \text{ g H}_2} \cdot \frac{2 \text{ moles NH}_3}{3 \text{ moles H}_2} \cdot \frac{95}{100} \cdot \\ & \cdot \frac{4 \text{ moles NO}}{4 \text{ moles NH}_3} \cdot \frac{2 \text{ moles NO}_2}{2 \text{ moles NO}} \cdot \frac{90}{100} \cdot \\ & \cdot \frac{2 \text{ moles HNO}_3}{3 \text{ moles NO}_2} \cdot \frac{63 \text{ g HNO}_3}{1 \text{ mol HNO}_3} \cdot \\ & \cdot \frac{100 \text{ g ácido nítrico}}{55 \text{ g HNO}_3} \cdot \frac{1 \text{ kg ácido nítrico}}{1\,000 \text{ g ácido nítrico}} = \\ & = \boxed{2\,176 \text{ kg ácido nítrico}} \end{aligned}$$

# 17. OXÍGENO. AZUFRE. ÓXIDOS DE AZUFRE. ÁCIDO SULFÚRICO

## FORMULARIO-RESUMEN

	Oxígeno	Azufre	Dióxido de azufre	Trióxido de azufre	Ácido sulfúrico
Número atómico	8	16	—	—	—
Masa atómica	16	32	—	—	—
Masa molecular	32	S <sub>8</sub> 256	64	80	98
Densidad	1,429 g/l en c.n.	rómbico 2,056 g/cm <sup>3</sup> monoclínico 1,96 g/cm <sup>3</sup>	líquido 1,46 g/cm <sup>3</sup>	líquido 1,94 g/cm <sup>3</sup>	1,85 g/cm <sup>3</sup>
Solubilidad en agua	31,3 ml/l <sub>agua</sub>	insoluble	40 l/l <sub>agua</sub>	forma H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	en todas proporciones
Punto de fusión (°C)	-227	rómbico 112,8 monoclínico 118,95	-72,7	16,8	10,49
Punto de ebullición (°C)	-183	444,55	-10	44,8	338
Temperatura crítica (°C)	-118,7	—	157,3	218	—
Presión crítica (atm)	49,7	—	77,7	83,6	—

## 17. OXÍGENO. AZUFRE. ÓXIDOS DE AZUFRE. ÁCIDO SULFÚRICO

- 17.1. *Si hay un escape de gas butano en una habitación cerrada y se enciende una cerilla, inmediatamente se produce una explosión. ¿Por qué?*

**Solución:** La mezcla butano-oxígeno, a temperatura normal, reacciona tan lentamente que prácticamente puede considerarse como inerte. Al encender la cerilla, el butano en contacto con la llama alcanza su punto de ignición y arde rápidamente; el calor liberado provoca la inmediata combustión del resto, siendo la reacción prácticamente explosiva.

- 17.2. *¿Por qué los algodones empapados en grasa y amontonados, o el heno almacenado en un pajar mal ventilado, pueden provocar incendios?*

**Solución:** Al oxidarse la grasa o el heno, el calor desprendido no se difunde al exterior; sube la temperatura, la reacción se acelera y llega a producirse la combustión espontánea con el consiguiente incendio.

- 17.3. *Explicar el papel que desempeña el oxígeno en la respiración animal. ¿De dónde proviene el calor que mantiene constante la temperatura del cuerpo de los mamíferos?*

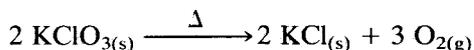
**Solución:** El oxígeno es esencial para la respiración de los animales. Su papel estriba en la oxidación de los alimentos contenidos en las células, aprovechándose el calor desprendido en dichas reacciones para mantener constante la temperatura del cuerpo de los mamíferos.

- 17.4. *¿Por qué la oxidación del hierro se propaga a toda la masa y no ocurre así con el cinc o el plomo?*

**Solución:** Al oxidarse el cinc o el plomo se forman los óxidos correspondientes, insolubles y muy estables, que protegen la superficie del metal, impidiendo su posterior oxidación, cosa que no sucede en el caso del hierro.

- 17.5. *¿Qué volumen de oxígeno, medido a 27 °C y 740 mm de Hg, se obtiene por descomposición térmica de 500 gramos de clorato de potasio del 92,5 % de riqueza?*

**Solución:** La descomposición térmica del clorato de potasio se verifica según la ecuación:



El número de moles de oxígeno que se obtienen es:

$$n = 500 \text{ g de clorato de potasio} \cdot \frac{92,5 \text{ g KClO}_3}{100 \text{ g de clorato de potasio}}$$

$$\cdot \frac{1 \text{ mol KClO}_3}{122,55 \text{ g KClO}_3} \cdot \frac{3 \text{ moles O}_2}{2 \text{ moles KClO}_3} = 5,661 \text{ moles de O}_2$$

y el volumen que ocupan en las condiciones del problema:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{5,661 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K}}{740 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}}} =$$

$$= \boxed{143 \text{ litros de O}_2}$$

- 17.6. ¿Qué volumen de oxígeno, medido en condiciones normales, se puede obtener a partir de 1 litro de agua oxigenada del 30 % en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, cuya densidad es 1,08 g/cm<sup>3</sup>?

**Solución:** El agua oxigenada se descompone según:



Por tanto:

$$1 \text{ l agua oxigenada} \cdot \frac{1 \text{ 000 cm}^3 \text{ agua oxigenada}}{1 \text{ l agua oxigenada}} \cdot$$

$$\cdot \frac{1,08 \text{ g agua oxigenada}}{1 \text{ cm}^3 \text{ agua oxigenada}} \cdot \frac{30 \text{ g H}_2\text{O}_2}{100 \text{ g agua oxigenada}} \cdot$$

$$\cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}_2}{34,014 \text{ g H}_2\text{O}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol O}_2}{2 \text{ moles H}_2\text{O}_2} \cdot \frac{22,414 \text{ l O}_2 \text{ (c. n.)}}{1 \text{ mol O}_2} =$$

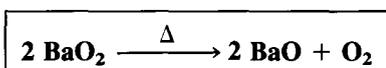
$$= \boxed{106,8 \text{ litros de O}_2 \text{ (c. n.)}}$$

- 17.7. Calentando peróxido de bario se obtiene oxígeno y óxido de bario.

- Formular la reacción que tiene lugar y ajustarla convenientemente.
- Calcular el volumen de oxígeno, medido en condiciones normales, y la cantidad de óxido de bario que se obtiene al descomponer totalmente 500 gramos de peróxido de bario.

**Solución:**

- La ecuación, una vez ajustada, es:



b) A partir de 500 gramos de peróxido de bario se obtienen:

$$500 \text{ g BaO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol BaO}_2}{169,32 \text{ g BaO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol O}_2}{2 \text{ moles BaO}_2} \cdot \frac{22,414 \text{ l O}_2 \text{ (c. n.)}}{1 \text{ mol O}_2} =$$

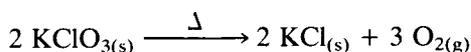
$$= \boxed{33,1 \text{ litros de O}_2 \text{ (c. n.)}}$$

$$500 \text{ g BaO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol BaO}_2}{169,32 \text{ g BaO}_2} \cdot \frac{2 \text{ moles BaO}}{2 \text{ moles BaO}_2} \cdot \frac{153,33 \text{ g BaO}}{1 \text{ mol BaO}} =$$

$$= \boxed{452,8 \text{ gramos de BaO}}$$

17.8. Se calentaron 0,685 gramos de clorato de potasio puro hasta obtener 113 mililitros de oxígeno, medidos en condiciones normales. ¿Qué tanto por ciento de clorato de potasio se descompuso?

**Solución:** El clorato de potasio se descompone térmicamente según:



La cantidad de clorato de potasio que se descompuso es:

$$113 \text{ ml O}_2 \text{ (c. n.)} \cdot \frac{1 \text{ l O}_2 \text{ (c. n.)}}{1\,000 \text{ ml O}_2 \text{ (c. n.)}} \cdot \frac{1 \text{ mol O}_2}{22,414 \text{ l O}_2 \text{ (c. n.)}} \cdot$$

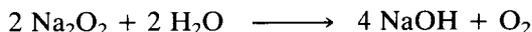
$$\cdot \frac{2 \text{ moles KClO}_3}{3 \text{ moles O}_2} \cdot \frac{122,55 \text{ g KClO}_3}{1 \text{ mol KClO}_3} = 0,4119 \text{ g de KClO}_3$$

Por consiguiente, el tanto por ciento de clorato de potasio descompuesto será:

$$\% = \frac{0,4119 \text{ g}}{0,685 \text{ g}} \cdot 100 = \boxed{60,13 \%}$$

17.9. (\*) El peróxido de sodio (oxilita) se descompone en contacto con el agua, desprendiendo oxígeno y transformándose en hidróxido de sodio. ¿Qué cantidad de oxilita, en kg, será necesario descomponer para obtener 3 m<sup>3</sup> de oxígeno, medidos a 0 °C y 760 torr?

**Solución:** La ecuación química representativa de la reacción de la oxilita con el agua es:



El oxígeno que se obtiene está medido en condiciones normales. Por tanto:

$$3 \text{ m}^3 \text{ O (c. n.)} \cdot \frac{1\,000 \text{ l O}_2 \text{ (c. n.)}}{1 \text{ m}^3 \text{ O}_2 \text{ (c. n.)}} \cdot \frac{1 \text{ mol O}_2}{22,414 \text{ l O}_2 \text{ (c. n.)}} \cdot$$

$$\frac{2 \text{ moles Na}_2\text{O}_2}{1 \text{ mol O}_2} \cdot \frac{77,98 \text{ g Na}_2\text{O}_2}{1 \text{ mol Na}_2\text{O}_2} \cdot \frac{1 \text{ kg Na}_2\text{O}_2}{1000 \text{ g Na}_2\text{O}_2} =$$

$$= \boxed{20,87 \text{ kg de Na}_2\text{O}_2}$$

- 17.10. ¿Cuál es la riqueza en peróxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) de una oxilita, sabiendo que 0,234 gramos de ella desprenden por hidrólisis  $32 \text{ cm}^3$  de oxígeno, medidos en condiciones normales?

**Solución:** La reacción de hidrólisis de la oxilita es:



Calculemos la cantidad de peróxido de sodio que reacciona:

$$32 \text{ cm}^3 \text{ O}_2 \text{ (c. n.)} \cdot \frac{1 \text{ l O}_2 \text{ (c. n.)}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ O}_2 \text{ (c. n.)}} \cdot \frac{1 \text{ mol O}_2}{22,414 \text{ l O}_2 \text{ (c. n.)}} \cdot$$

$$\frac{2 \text{ moles Na}_2\text{O}_2}{1 \text{ mol O}_2} \cdot \frac{77,98 \text{ g Na}_2\text{O}_2}{1 \text{ mol Na}_2\text{O}_2} = 0,2227 \text{ g de Na}_2\text{O}_2$$

Por tanto, la riqueza de la oxilita en peróxido de sodio será:

$$\% = \frac{0,2227 \text{ g Na}_2\text{O}_2}{0,234 \text{ g oxilita}} \cdot 100 = \boxed{95,2 \%}$$

- 17.11. ¿Por qué el ozono es un oxidante más energético que el oxígeno?

**Solución:** El ozono es inestable a temperatura ambiente, produciendo en su descomposición oxígeno atómico; de ahí su fuerte carácter oxidante:



- 17.12.  $50 \text{ cm}^3$  de aire ozonizado se convierten en  $55 \text{ cm}^3$ , medidos en las mismas condiciones, al transformarse por calentamiento todo el ozono en oxígeno. ¿Qué tanto por ciento, en volumen, de ozono contenía el aire inicialmente?

**Solución:** El ozono se transforma en oxígeno de acuerdo con la ecuación:

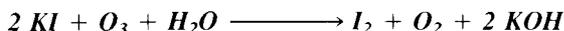


Como 2 moles de ozono, al convertirse en oxígeno, dan lugar a un incremento de una unidad en el número de moles gaseosos, teniendo en cuenta los datos del problema según los cuales se produce un aumento de volumen de  $5 \text{ cm}^3$ , en  $50 \text{ cm}^3$  de aire existían inicialmente  $10 \text{ cm}^3$  de ozono.

Por tanto, el porcentaje de ozono, en volumen, en el aire inicial era:

$$\% = \frac{10 \text{ cm}^3 \text{ ozono}}{50 \text{ cm}^3 \text{ aire}} \cdot 100 = \boxed{20 \%}$$

- 17.13. Se hacen pasar  $500 \text{ cm}^3$  de aire ozonizado, a  $27^\circ \text{C}$  de temperatura y  $740 \text{ mm}$  de Hg de presión, a través de una disolución de yoduro de potasio. Hallar el porcentaje en volumen de ozono en el aire, sabiendo que se liberan  $0,30$  gramos de yodo. La ecuación representativa del proceso redox que tiene lugar es:



**Solución:** El número de moles de ozono existentes en la muestra de aire es:

$$0,30 \text{ g de I}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol I}_2}{253,80 \text{ g I}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol O}_3}{1 \text{ mol I}_2} = 1,182 \cdot 10^{-3} \text{ moles de O}_3$$

que, a  $27^\circ \text{C}$  de temperatura y  $740 \text{ mm}$  de Hg, ocupan un volumen de:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{1,182 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K}}{740 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}}} =$$

$$= 0,02986 \text{ l de O}_3 = 29,86 \text{ cm}^3 \text{ de O}_3$$

Por consiguiente, el porcentaje en volumen de ozono en el aire será:

$$\% = \frac{29,86 \text{ cm}^3 \text{ O}_3}{500 \text{ cm}^3 \text{ aire}} \cdot 100 = \boxed{5,97 \%}$$

- 17.14. La densidad del azufre rómbico es  $2,056 \text{ g/cm}^3$  y la del monoclinico  $1,96 \text{ g/cm}^3$ . ¿Qué efecto ejercerá un aumento de presión en la conversión de una variedad de azufre en la otra?

**Solución:** Un aumento de presión favorecerá la formación de la variedad de azufre más densa; es decir, el azufre rómbico.

- 17.15. Quemamos  $1$  tonelada de azufre de un  $80\%$  de pureza. ¿Qué gas se obtiene y cuántos kilogramos se producen de dicho gas? ¿Qué volumen ocuparía ese gas a  $25^\circ \text{C}$  y  $3 \text{ atm}$  de presión?

**Solución:** Al quemar azufre se obtiene  $\text{SO}_2$ , según la ecuación:



La cantidad de  $\text{SO}_2$  producido es:

$$1 \text{ t azufre} \cdot \frac{10^6 \text{ g azufre}}{1 \text{ ton azufre}} \cdot \frac{80 \text{ g S}}{100 \text{ g azufre}} \cdot \frac{1 \text{ mol S}}{32 \text{ g S}} \cdot$$

$$\cdot \frac{1 \text{ mol SO}_2}{1 \text{ mol S}} \cdot \frac{64 \text{ g SO}_2}{1 \text{ mol SO}_2} \cdot \frac{1 \text{ kg SO}_2}{1000 \text{ g SO}_2} = \boxed{1 \text{ 600 kg de SO}_2}$$

Para calcular el volumen que ocupa este gas a 25 °C y 3 atm de presión emplearemos la ecuación de Clapeyron:

$$V = \frac{a \cdot R \cdot T}{M \cdot P} = \frac{1,6 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K}}{64 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 3 \text{ atm}} =$$

$$= 2,036 \cdot 10^5 \text{ l de SO}_2 = \boxed{203,6 \text{ m}^3 \text{ de SO}_2}$$

- 17.16 *Se quiere quemar azufre dentro de un tonel de 200 litros de capacidad para eliminar todo el oxígeno contenido en el aire existente en su interior y convertirlo en dióxido de azufre. ¿Cuál es el peso mínimo de azufre que debe utilizarse? (Se supone que el aire tiene un 20 % en volumen de oxígeno y que todos los gases están medidos en condiciones normales).*

**Solución:** El azufre reacciona con el oxígeno del aire formando SO<sub>2</sub>:



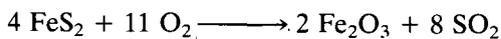
La cantidad mínima de azufre que se debe utilizar es:

$$200 \text{ l aire} \cdot \frac{20 \text{ l O}_2}{100 \text{ l aire}} \cdot \frac{1 \text{ mol O}_2}{22,414 \text{ l O}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol S}}{1 \text{ mol O}_2} \cdot \frac{32 \text{ g S}}{1 \text{ mol S}} =$$

$$= \boxed{57,1 \text{ gramos de azufre}}$$

- 17.17. *¿Qué volumen de dióxido de azufre, medido en condiciones normales, se obtiene al tostar 2 toneladas de pirita de un 92 % de riqueza?*

**Solución:** La reacción de tostación de la pirita es:



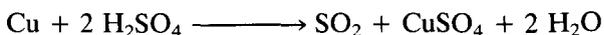
$$2 \text{ t pirita} \cdot \frac{10^6 \text{ g pirita}}{1 \text{ t pirita}} \cdot \frac{92 \text{ g FeS}_2}{100 \text{ g pirita}} \cdot \frac{1 \text{ mol FeS}_2}{119,975 \text{ g FeS}_2} \cdot$$

$$\cdot \frac{8 \text{ moles SO}_2}{4 \text{ moles FeS}_2} \cdot \frac{22,414 \text{ l SO}_2 \text{ (c. n.)}}{1 \text{ mol SO}_2} \cdot \frac{1 \text{ m}^3 \text{ SO}_2 \text{ (c. n.)}}{1000 \text{ l SO}_2 \text{ (c. n.)}} =$$

$$= \boxed{687,5 \text{ m}^3 \text{ SO}_2 \text{ (c. n.)}}$$

- 17.18. *¿Qué cantidad de dióxido de azufre se obtiene a partir de 5 gramos de cobre tratados con exceso de ácido sulfúrico concentrado?*

**Solución:** La reacción del cobre con el ácido sulfúrico concentrado es:



Por consiguiente:

$$5 \text{ g Cu} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,54 \text{ g Cu}} \cdot \frac{1 \text{ mol SO}_2}{1 \text{ mol Cu}} \cdot \frac{64,062 \text{ g SO}_2}{1 \text{ mol SO}_2} =$$
$$= \boxed{5,04 \text{ gramos de SO}_2}$$

17.19. Una sustancia de masa molecular 120 tiene la siguiente composición centesimal: 19,17 % de Na; 26,67 % de S; 53,33 % de O y 0,83 % de H. Calcular su fórmula.

**Solución:**

$$\text{Número de átomos de Na} = \frac{19,17 \cdot 120}{23 \cdot 100} \approx 1$$

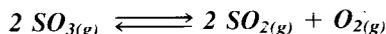
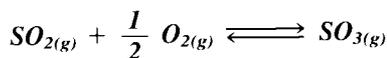
$$\text{Número de átomos de S} = \frac{26,67 \cdot 120}{32 \cdot 100} \approx 1$$

$$\text{Número de átomos de O} = \frac{53,33 \cdot 120}{16 \cdot 100} \approx 4$$

$$\text{Número de átomos de H} = \frac{0,83 \cdot 120}{1 \cdot 100} \approx 1$$

**La fórmula de la sustancia es NaHSO<sub>4</sub>.**

17.20. Los equilibrios:



vienen regidos por sus constantes respectivas  $K_1$  y  $K_2$ . ¿Qué relación existe entre estas constantes?

**Solución:** Para el primer equilibrio:

$$K_1 = \frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2] \cdot [\text{O}_2]^{1/2}}$$

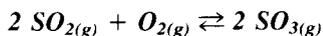
y para el segundo:

$$K_2 = \frac{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2}$$

Puede comprobarse fácilmente que:

$$\boxed{K_1 = \frac{1}{\sqrt{K_2}}}$$

- 17.21. Al reaccionar 1 mol de dióxido de azufre y 5 moles de oxígeno, a 300 °C, en un recipiente de 1 litro de capacidad, en presencia del catalizador apropiado, el 80 % del dióxido de azufre se convierte en trióxido. Calcular la constante de equilibrio para la reacción:



**Solución:**

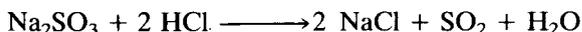
Reacción	2 SO <sub>2(g)</sub>	+ O <sub>2(g)</sub>	⇌	2 SO <sub>3(g)</sub>
Moles iniciales	1	5		0
Moles en el equilibrio	0,2	4,6		0,8
Concentraciones en el equilibrio (moles/l)	0,2	4,6		0,8

La constante de equilibrio  $K_c$  valdrá:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{(0,8 \text{ moles/l})^2}{(0,2 \text{ moles/l})^2 \cdot (4,6 \text{ moles/l})} = \boxed{3,48}$$

- 17.22. A 15 gramos de sulfito de sodio se le añade un exceso de ácido clorhídrico. Calcular el volumen de dióxido de azufre liberado, medido a 20 °C de temperatura y 680 mm de Hg de presión.

**Solución:** La reacción del ácido clorhídrico con el sulfito de sodio es:



El número de moles de SO<sub>2</sub> que se liberan es:

$$15 \text{ g Na}_2\text{SO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_3}{126,04 \text{ g Na}_2\text{SO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol SO}_2}{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_3} = 0,119 \text{ moles de SO}_2$$

y el volumen que ocupan a 20 °C y 680 mm de Hg:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,119 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 293 \text{ K}}{680 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}}} = \boxed{3,2 \text{ litros de SO}_2}$$

- 17.23. ¿Qué cantidad de sulfato de cobre (II) pentahidratado se obtendrá al tratar 92 gramos de cobre metálico con 400 mililitros de ácido sulfúrico 3,6 N?

**Solución:** La reacción que tiene lugar es:



De acuerdo con ella, para reaccionar con 1 mol de cobre son necesarios 2 moles de ácido sulfúrico.

Inicialmente tenemos:

$$92 \text{ g Cu} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,54 \text{ g Cu}} = 1,448 \text{ moles de Cu}$$

$$400 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{3,6 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4} = 0,72 \text{ moles de H}_2\text{SO}_4$$

Por tanto, el ácido sulfúrico reaccionará en su totalidad, quedando parte del cobre sin atacar. La cantidad de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$  que se obtiene será:

$$0,72 \text{ moles H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}}{2 \text{ moles H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{249,64 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}}{1 \text{ mol CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}} = \boxed{89,87 \text{ gramos de CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}}$$

17.24. Indicar si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones referentes al método de contacto para la obtención del trióxido de azufre:

- La oxidación de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  es una reacción exotérmica.
- Por tanto, al aumentar la temperatura se obtiene mayor cantidad de  $\text{SO}_3$ .
- La presión no influye en el equilibrio  $2 \text{ SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ SO}_3$ .
- Para desplazar el anterior equilibrio hacia la derecha se utilizan catalizadores de platino o de pentaóxido de divanadio.

**Solución:**

- Cierta**, pues para dicha reacción  $\Delta H = -94,5 \text{ kJ/mol}$ .
- Falsa**, pues dicha reacción es exotérmica y un aumento de temperatura favorece el sentido endotérmico de la reacción.
- Falsa**. La presión sí influye en el equilibrio, pues el número de moles gaseosos es distinto en ambos miembros de la reacción.
- Falsa**. Los catalizadores no influyen en el equilibrio, si bien dan lugar a que éste se alcance más rápidamente, como sucede en este caso.

17.25. Hallar la fórmula del sulfato de hierro (II) cristalizado, sabiendo que contiene un 45,35 % de agua.

**Solución:** La fórmula pedida será:  $\text{FeSO}_4 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ , siendo  $x$  el número de moléculas de agua de cristalización. Como su masa molecular es:

$$M = 55,847 + 32,064 + 4 \cdot 15,999 + x \cdot (2 \cdot 1,008 + 15,999) = 151,907 + 18,015 \cdot x$$

resulta:

$$\frac{18,015 \cdot x}{151,907 + 18,015 \cdot x} = 0,4535$$

de donde:  $x \approx 7$ .

Por tanto, la fórmula es:



- 17.26. *¿Por qué el ácido sulfuroso puede actuar como oxidante y como reductor, mientras que el ácido sulfúrico sólo se comporta como oxidante?*

**Solución:** En el ácido sulfuroso el azufre se encuentra en un estado de oxidación intermedio, por lo que se puede comportar como oxidante o como reductor, según la sustancia con la que se enfrente; mientras que en el ácido sulfúrico el número de oxidación del azufre es +6, el mayor posible, y por ello nunca puede actuar como reductor.

- 17.27. *¿Cuáles de los siguientes gases en estado de humedad: O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, HCl, Cl<sub>2</sub>, HBr y NO<sub>2</sub>, se pueden desecar con ácido sulfúrico concentrado? Razonar la respuesta.*

**Solución:** Se pueden secar aquellos gases que no reaccionan con el ácido sulfúrico. Tal es el caso del O<sub>2</sub>, HCl, Cl<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub>.

- 17.28. *Se tratan 25 gramos de azufre puro con ácido sulfúrico concentrado en exceso. Si el gas obtenido se hace reaccionar con hidróxido de sodio, calcular la cantidad de sulfito de sodio producido.*

**Solución:** La ecuación química representativa de la reacción entre el ácido sulfúrico concentrado y el azufre es:



El SO<sub>2</sub> obtenido reacciona con el hidróxido de sodio según:



Por tanto, la cantidad de sulfito de sodio producido será:

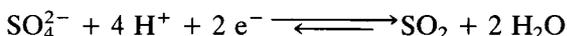
$$25 \text{ g S} \cdot \frac{1 \text{ mol S}}{32,064 \text{ g S}} \cdot \frac{3 \text{ moles SO}_2}{1 \text{ mol S}} \cdot \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_3}{1 \text{ mol SO}_2} \cdot \frac{126,039 \text{ g Na}_2\text{SO}_3}{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_3} = \boxed{295 \text{ gramos de Na}_2\text{SO}_3}$$

17.29. Indicar si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones referentes al ácido sulfúrico:

- a) El ácido sulfúrico concentrado y caliente es un buen agente oxidante.
- b) Por el contrario, los sulfatos en medio ácido pueden actuar como oxidantes o como reductores, según la sustancia sobre la que actúan.
- c) El ácido sulfúrico concentrado es un poderoso agente deshidratante.
- d) Una disolución acuosa de sulfato de sodio tiene un pH aproximado de 7.
- e) Por el contrario, el pH de una disolución acuosa de hidrogenosulfato de sodio es menor de 7.

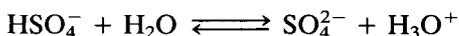
**Solución:**

- a) **Cierta.** Aunque el potencial normal de reducción del ácido sulfúrico es solamente +0,20 V, cuando está concentrado y caliente es un oxidante muy fuerte, ya que el SO<sub>2</sub> que se desprende en su proceso de reducción:



desplaza el anterior equilibrio hacia la derecha.

- b) **Falsa.** Los sulfatos nunca pueden ser reductores, ya que en ellos el azufre se encuentra en su estado máximo de oxidación.
- c) **Cierta,** ya que el ácido sulfúrico tiene una gran avidez por el agua, debido a la formación de distintos hidratos.
- d) **Cierta.** Las disoluciones de sulfato de sodio son neutras, ya que por tratarse de una sal de ácido fuerte y base fuerte, no experimenta hidrólisis.
- e) **Cierta,** ya que el anión hidrogenosulfato se hidroliza:



originando cationes hidronio que comunican a la disolución carácter ácido.

17.30. El ácido sulfúrico ataca al cinc, formando sulfato de cinc y desprendiendo hidrógeno. Formular la reacción que tiene lugar y calcular cuántos gramos de cinc se necesitan tratar con exceso de ácido sulfúrico diluido para obtener 10 litros de hidrógeno, medidos en condiciones normales.

**Solución:** La reacción que tiene lugar es:



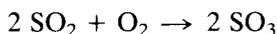
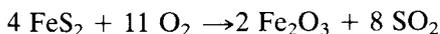
y los gramos de cinc necesarios son:

$$10 \text{ l H}_2 \text{ (c. n.)} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{22,414 \text{ l H}_2 \text{ (c. n.)}} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{1 \text{ mol H}_2} \cdot \frac{65,37 \text{ g Zn}}{1 \text{ mol Zn}} =$$

$$= \boxed{29,16 \text{ gramos de Zn}}$$

- 17.31. ¿Qué cantidad de pirita de hierro ( $\text{FeS}_2$ ) de una riqueza del 75 % se necesita para obtener 1 tonelada de ácido sulfúrico puro, suponiendo que el rendimiento global de todos los procesos sea del 80 %?

**Solución:** Las reacciones sucesivas que conducen a la obtención del ácido sulfúrico a partir de la pirita son:



Estas ecuaciones ponen de manifiesto que 1 mol de  $\text{FeS}_2$  conduce a la formación de 2 moles de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Por tanto:

$$\begin{aligned}
 & 1 \text{ t H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{10^6 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ t H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98,076 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol FeS}_2}{2 \text{ moles H}_2\text{SO}_4} \cdot \\
 & \cdot \frac{100}{80} \cdot \frac{119,975 \text{ g FeS}_2}{1 \text{ mol FeS}_2} \cdot \frac{100 \text{ g pirita}}{75 \text{ g FeS}_2} \cdot \frac{1 \text{ t pirita}}{10^6 \text{ g pirita}} = \\
 & = \boxed{1,019 \text{ toneladas de pirita}}
 \end{aligned}$$

- 17.32. ¿Qué cantidad de ácido sulfúrico del 98 % de riqueza se puede obtener a partir de 500 kg de pirita de hierro del 85 % de pureza, suponiendo que el rendimiento global de todos los procesos sea del 72 %?

**Solución:** Considerando las reacciones del problema anterior, resulta:

$$\begin{aligned}
 & 500 \text{ kg pirita} \cdot \frac{10^3 \text{ g pirita}}{1 \text{ kg pirita}} \cdot \frac{85 \text{ g FeS}_2}{100 \text{ g pirita}} \cdot \frac{1 \text{ mol FeS}_2}{119,975 \text{ g FeS}_2} \cdot \frac{72}{100} \cdot \\
 & \cdot \frac{2 \text{ moles H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol FeS}_2} \cdot \frac{98,076 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{100 \text{ g ácido sulfúrico}}{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \cdot \\
 & \cdot \frac{1 \text{ kg ácido sulfúrico}}{10^3 \text{ g ácido sulfúrico}} = \boxed{510,5 \text{ kg de ácido sulfúrico}}
 \end{aligned}$$

- 17.33. Se desean obtener 100 t/24 horas de  $\text{SO}_3$  a partir de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) impura de la siguiente composición elemental: S = 50 %; Fe = 40 %; Cu = 1,5 %; As = 0,5 %; el 8 % restante es cuarzo. La tostación se lleva «a muerte», pasando todos los elementos, salvo el azufre, a sus óxidos superiores. Calcular:

- el consumo teórico horario de mineral;
- el volumen de aire teóricamente necesario (20 % de oxígeno) para la tostación de cada tonelada de pirita;
- la masa de cenizas, en toneladas, obtenidas directamente en la fábrica.

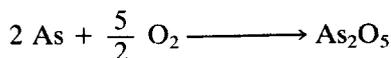
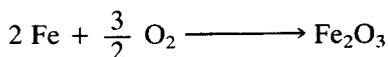
(Datos: Para simplificar cálculos, tómnense las siguientes masas atómicas: S = 32; Fe = 56; Cu = 64 y As = 75.)

**Solución:**

- a) El consumo teórico horario de mineral será:

$$\begin{aligned} & \frac{100 \text{ t SO}_3}{24 \text{ horas}} \cdot \frac{10^6 \text{ g SO}_3}{1 \text{ t SO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol SO}_3}{80 \text{ g SO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol S}}{1 \text{ mol SO}_3} \cdot \\ & \cdot \frac{32 \text{ g S}}{1 \text{ mol S}} \cdot \frac{100 \text{ g mineral}}{50 \text{ g S}} \cdot \frac{1 \text{ t mineral}}{10^6 \text{ g mineral}} = \\ & = \boxed{3,33 \frac{\text{t mineral}}{\text{hora}}} \end{aligned}$$

- b) Como la tostación se lleva «a muerte», pasando todos los elementos, salvo el azufre, a sus óxidos superiores, las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



De acuerdo con estas reacciones, los moles de oxígeno necesarios para llevar a cabo la oxidación de cada uno de los elementos, contenidos en 1 tonelada de pirita, son los siguientes:

$$\begin{aligned} & 1 \text{ t pirita} \cdot \frac{10^6 \text{ g pirita}}{1 \text{ t pirita}} \cdot \frac{50 \text{ g S}}{100 \text{ g pirita}} \cdot \frac{1 \text{ mol S}}{32 \text{ g S}} \cdot \\ & \cdot \frac{1 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol S}} = 15 \text{ 625 moles de O}_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & 1 \text{ t pirita} \cdot \frac{10^6 \text{ g pirita}}{1 \text{ t pirita}} \cdot \frac{40 \text{ g Fe}}{100 \text{ g pirita}} \cdot \frac{1 \text{ mol Fe}}{56 \text{ g Fe}} \cdot \\ & \cdot \frac{1,5 \text{ moles O}_2}{2 \text{ moles Fe}} = 5 \text{ 357,14 moles de O}_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & 1 \text{ t pirita} \cdot \frac{10^6 \text{ g pirita}}{1 \text{ t pirita}} \cdot \frac{1,5 \text{ g Cu}}{100 \text{ g pirita}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{64 \text{ g Cu}} \cdot \\ & \cdot \frac{0,5 \text{ moles O}_2}{1 \text{ mol Cu}} = 117,19 \text{ moles de O}_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & 1 \text{ t pirita} \cdot \frac{10^6 \text{ g pirita}}{1 \text{ t pirita}} \cdot \frac{0,5 \text{ g As}}{100 \text{ g pirita}} \cdot \frac{1 \text{ mol As}}{75 \text{ g As}} \cdot \\ & \cdot \frac{2,5 \text{ moles O}_2}{2 \text{ moles As}} = 83,33 \text{ moles de O}_2 \end{aligned}$$

El número total de moles de oxígeno necesarios es:

$$(15\,625 + 5\,357,14 + 117,19 + 83,33) \text{ moles} = 21\,182,66 \text{ moles de } O_2$$

siendo el volumen de aire teóricamente necesario para la tostación de cada tonelada de pirita el siguiente:

$$21\,182,66 \frac{\text{moles } O_2}{\text{t pirita}} \cdot \frac{22,414 \text{ l } O_2}{1 \text{ mol } O_2} \cdot \frac{100 \text{ l aire}}{20 \text{ l } O_2} \cdot \frac{1 \text{ m}^3 \text{ aire}}{10^3 \text{ l aire}} = \boxed{2\,374 \text{ m}^3 \text{ aire/t pirita}}$$

- c) Las cenizas serán de  $Fe_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $As_2O_5$  y  $SiO_2$ . Partiendo, como dato inicial del resultado de la parte a):

$$3,33 \frac{\text{t mineral}}{\text{hora}}$$

resulta:

$$3,33 \frac{\text{t mineral}}{\text{hora}} \cdot \frac{10^6 \text{ g mineral}}{1 \text{ t mineral}} \cdot \left[ \frac{40 \text{ g Fe}}{100 \text{ g mineral}} \cdot \frac{1 \text{ mol Fe}}{56 \text{ g Fe}} \cdot \frac{1 \text{ mol } Fe_2O_3}{2 \text{ moles Fe}} \cdot \frac{160 \text{ g } Fe_2O_3}{1 \text{ mol } Fe_2O_3} + \frac{1,5 \text{ g Cu}}{100 \text{ g mineral}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{64 \text{ g Cu}} \cdot \frac{1 \text{ mol CuO}}{1 \text{ mol Cu}} \cdot \frac{80 \text{ g CuO}}{1 \text{ mol Cu}} + \frac{0,5 \text{ g As}}{100 \text{ g mineral}} \cdot \frac{1 \text{ mol As}}{75 \text{ g As}} \cdot \frac{1 \text{ mol } As_2O_5}{2 \text{ moles As}} \cdot \frac{230 \text{ g } As_2O_5}{1 \text{ mol } As_2O_5} + \frac{8 \text{ g } SiO_2}{100 \text{ g mineral}} \right] \cdot \frac{24 \text{ horas}}{1 \text{ día}} \cdot \frac{1 \text{ t cenizas}}{10^6 \text{ g cenizas}} = \boxed{54,22 \text{ t cenizas/día}}$$

# 18. INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA DEL CARBONO

## FORMULARIO-RESUMEN

### FUNCIONES ORGÁNICAS MÁS IMPORTANTES

Funciones		Nombre de la función	Grupo funcional	Nombre del grupo	Fórmula representativa	Ejemplo
HIDROGENADAS	Hidrocarburo	saturado	$\begin{array}{c}   \quad   \\ -C-C- \\   \quad   \end{array}$		$R-CH_2-CH_2-R'$	$CH_3-CH_3$ : etano
		etilénico	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C=C \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$		$R-CH=CH-R'$	$CH_2=CH_2$ : eteno
		acetilénico	$-C \equiv C-$		$R-C \equiv C-R'$	$CH \equiv CH$ : etino
		cicloalcano				$\begin{array}{c} CH_2 \\ / \quad \backslash \\ CH_2 \quad CH_2 \\   \quad   \\ CH_2-CH_2 \end{array}$ : ciclopentano
		cicloalqueno				$\begin{array}{c} CH=CH \\   \quad   \\ CH_2-CH_2 \end{array}$ : ciclobuteno
		areno				 : benceno
OXIGENADAS	Alcohol	primario	-OH	hidroxilo	$R-CH_2OH$	$CH_3-CH_2OH$ : etanol
		secundario			$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ \quad CHOH \\ \diagup \\ R' \end{array}$	$CH_3-CHOH-CH_3$ : 2-propanol
		terciario			$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ R'-COH \\ \diagup \\ R'' \end{array}$	$CH_3-COH-CH_3$ : metil-   CH <sub>3</sub> 2-propanol

<b>OXIGENADAS</b>	Fenol	-OH	hidroxilo	Ar-OH	 : fenol	
	Aldehído	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}- \end{array}$	carbonilo	R-CHO	CH <sub>3</sub> -CHO: etanal	
	Cetona	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}- \end{array}$	carbonilo	R-CO-R'	CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>3</sub> : propanona	
	Ácido	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{C} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	carboxilo	R-COOH	CH <sub>3</sub> -COOH: ácido etanoico	
	Éter	-O-	oxi	R-O-R'	CH <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> : metoxietano	
	Éster	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{C} \\   \\ \text{O}-\text{R}' \end{array}$	éster	R-COO-R'	CH <sub>3</sub> -COO-CH <sub>3</sub> : etanoato de metilo	
<b>NITROGENADAS</b>	Nitrocompuesto	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{N} \\   \\ \text{O} \end{array}$	nitro	R-NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub> : nitroetano	
	Amina	primaria	-NH <sub>2</sub>	amino	R-NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub> : metilamina
		secundaria	-NH-		R-NH-R'	CH <sub>3</sub> -NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> : etilmetilamina
		terciaria	$\begin{array}{c} -\text{N}- \\   \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{R}-\text{N}-\text{R}' \\   \\ \text{R}'' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ / \\ \text{N}-\text{CH}_3 \\ \backslash \\ \text{CH}_3 \end{array}$ : trimetilamina
	Amida	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{C} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	amido	R-CONH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> -CONH <sub>2</sub> : etanamida	
Nitrilo	-C≡N	ciano	R-CN	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CN: propano-nitrilo		
<b>HALOGE- NADAS</b>	Haluro	-X	halo (fluoro, cloro, etc.)	R-X	CH <sub>3</sub> Cl: clorometano	

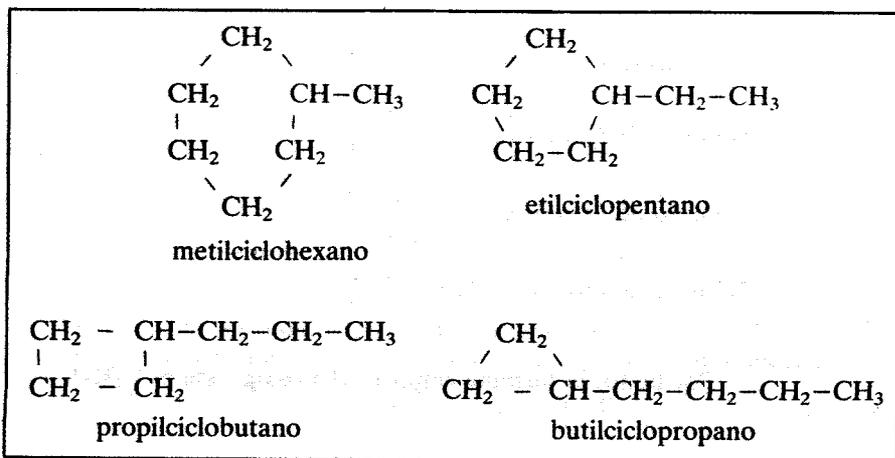
### Tipos de isomería

Isomería	$\left\{ \begin{array}{l} - \text{ plana} \\ - \text{ espacial} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - \text{ de cadena} \\ - \text{ de posición} \\ - \text{ de función} \end{array} \right.$
		$\left\{ \begin{array}{l} - \text{ geométrica (o cis-trans)} \\ - \text{ óptica} \end{array} \right.$

## 18. INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA DEL CARBONO

- 18.1. El análisis de un hidrocarburo saturado pone de manifiesto que su fórmula molecular es  $C_7H_{14}$  y que, además, contiene un solo átomo de carbono primario. ¿Cuáles son las posibles fórmulas semidesarrolladas que corresponden a este compuesto?

**Solución:**



- 18.2. Hallar la fórmula empírica de los compuestos orgánicos cuya composición centesimal es la siguiente:

- a) 40 % de C; 6,67 % de H; 53,33 % de O.  
 b) 53,33 % de C; 15,55 % de H; 31,11 % de N.

**Solución:**

a) Número relativo de átomos de C =  $\frac{40}{12} = 3,33$

Número relativo de átomos de H =  $\frac{6,67}{1} = 6,67$

Número relativo de átomos de O =  $\frac{53,33}{16} = 3,33$

Reduciendo a la unidad:

Número de átomos de C =  $\frac{3,33}{3,33} = 1$

Número de átomos de H =  $\frac{6,67}{3,33} = 2$

$$\text{Número de átomos de O} = \frac{3,33}{3,33} = 1$$

Luego, la fórmula empírica del compuesto es  $\text{CH}_2\text{O}$ .

b) Número relativo de átomos de C =  $\frac{53,33}{12} = 4,44$

Número relativo de átomos de H =  $\frac{15,55}{1} = 15,55$

Número relativo de átomos de N =  $\frac{31,11}{14} = 2,22$

Reduciendo a la unidad:

Número de átomos de C =  $\frac{4,44}{2,22} = 2$

Número de átomos de H =  $\frac{15,55}{2,22} = 7$

Número de átomos de N =  $\frac{2,22}{2,22} = 1$

Por tanto, la fórmula empírica del compuesto es  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ .

18.3. Hallar la fórmula molecular de los compuestos orgánicos cuya composición centesimal y masa molecular son las siguientes:

a) 59,5 % de C; 5,8 % de H; 34,7 % de N;  $M = 121$ .

b) 30,3 % de C; 2,5 % de H; 67,2 % de Br;  $M = 238$ .

**Solución:**

$$\left. \begin{array}{l} \text{a) Número de átomos de C} = \frac{59,5 \cdot 121}{12 \cdot 100} = 6 \\ \text{Número de átomos de H} = \frac{5,8 \cdot 121}{1 \cdot 100} = 7 \\ \text{Número de átomos de N} = \frac{34,7 \cdot 121}{14 \cdot 100} = 3 \end{array} \right\} \boxed{\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{b) Número de átomos de C} = \frac{30,3 \cdot 238}{12 \cdot 100} = 6 \\ \text{Número de átomos de H} = \frac{2,5 \cdot 238}{1 \cdot 100} = 6 \\ \text{Número de átomos de Br} = \frac{67,2 \cdot 238}{80 \cdot 100} = 2 \end{array} \right\} \boxed{\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2}$$

- 18.4. *Un compuesto orgánico contiene 40 % de carbono, 6,7 % de hidrógeno y 53,3 % de oxígeno. Hallar su fórmula empírica. Si 0,300 gramos de dicho compuesto vaporizado ocupan un volumen de 112 cm<sup>3</sup> en condiciones normales, determinar su fórmula molecular.*

**Solución:**

$$\text{Número relativo de átomos de C} = \frac{40,0}{12} = 3,33$$

$$\text{Número relativo de átomos de H} = \frac{6,7}{1} = 6,7$$

$$\text{Número relativo de átomos de O} = \frac{53,3}{16} = 3,33$$

Reduciendo a la unidad:

$$\text{Número de átomos de C} = \frac{3,33}{3,33} = 1$$

$$\text{Número de átomos de H} = \frac{6,7}{3,33} \approx 2$$

$$\text{Número de átomos de O} = \frac{3,33}{3,33} = 1$$

Por tanto, **la fórmula empírica del compuesto es CH<sub>2</sub>O** y la molecular, (CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>. Para calcular **n** tendremos en cuenta que la masa molecular es:

$$M = (12 + 2 + 16) \cdot n = 30 n$$

Como, por otra parte:

$$M = \frac{0,300 \text{ g}}{112,0 \text{ cm}^3} \cdot \frac{22\,414 \text{ cm}^3}{1 \text{ mol}} = 60 \text{ g/mol}$$

igualando ambas expresiones, resulta:  $n = 2$ .

Por consiguiente, **la fórmula molecular del compuesto será: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>.**

- 18.5. *La composición centesimal de un determinado hidrocarburo es: 75 % de carbono y 25 % de hidrógeno. Su densidad, en condiciones normales, es 0,714 g/l. ¿De qué hidrocarburo se trata?*

**Solución:** La masa molecular del hidrocarburo es:

$$M = 0,714 \frac{\text{g}}{\text{l}} \cdot \frac{22,414 \text{ l}}{1 \text{ mol}} = 16 \text{ g/mol} = 16$$

Por consiguiente:

$$\text{Número de átomos de C} = \frac{75 \cdot 16}{12 \cdot 100} = 1$$

$$\text{Número de átomos de H} = \frac{25 \cdot 16}{1 \cdot 100} = 4$$

Se trata del CH<sub>4</sub>: metano.

- 18.6. *Un hidrocarburo gaseoso contiene un 82,76 % de carbono. La masa de 1 litro de dicho hidrocarburo, en condiciones normales, es 2,59 gramos. La fórmula del compuesto es: a)  $C_4H_8$ ; b)  $C_4H_{10}$ ; c)  $C_5H_{10}$ ; d)  $C_2H_6$ ; e)  $C_3H_8$ . Señalar la respuesta correcta.*

**Solución:** La masa molecular del hidrocarburo es:

$$M = 2,59 \frac{\text{g}}{\text{l}} \cdot \frac{22,414 \text{ l}}{1 \text{ mol}} = 58,05 \text{ g/mol} = 58,05$$

Como contiene 82,76 % de carbono y  $100 - 82,76 = 17,24$  % de hidrógeno:

$$\text{Número de átomos de C} = \frac{82,76 \cdot 58,05}{12 \cdot 100} = 4$$

$$\text{Número de átomos de H} = \frac{17,24 \cdot 58,05}{1 \cdot 100} = 10$$

La fórmula del compuesto es  $C_4H_{10}$ . Luego la respuesta correcta es la b).

- 18.7. *¿Cuál es la fórmula molecular de un compuesto orgánico cuya densidad de vapor respecto al aire es 2,7, sabiendo que al arder 0,468 gramos de dicho compuesto se originaron 1,584 gramos de dióxido de carbono y 0,324 gramos de agua.*

**Solución:** La masa molecular del compuesto orgánico se calcula fácilmente, teniendo en cuenta que la masa molecular aparente del aire es 28,96.

$$M = 2,7 \cdot 28,96 = 78,192$$

Hallemos, ahora, los porcentajes de carbono e hidrógeno:

$$\begin{aligned} \% \text{ de C} &= \frac{1,584 \text{ g CO}_2}{0,468 \text{ g compuesto}} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44,009 \text{ g CO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}_2} \\ &\cdot \frac{12,011 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} \cdot 100 = 92,37 \% \text{ de C} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ de H} &= \frac{0,324 \text{ g H}_2\text{O}}{0,468 \text{ g compuesto}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18,015 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2 \text{ moles H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \\ &\cdot \frac{1,008 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} \cdot 100 = 7,73 \% \text{ de H} \end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned} \text{Número de átomos de C} &= \frac{92,37 \cdot 78,192}{12,011 \cdot 100} = 6,01 \approx 6 \\ \text{Número de átomos de H} &= \frac{7,73 \cdot 78,192}{1,008 \cdot 100} = 5,996 \approx 6 \end{aligned} \right\} \boxed{C_6H_6}$$

- 18.8 La combustión de 0,486 gramos de una amina produce 1,380 gramos de dióxido de carbono y 0,329 gramos de agua. Por otra parte, 0,183 gramos de sustancia dejan en libertad 25,3 cm<sup>3</sup> de nitrógeno, medidos a 18 °C de temperatura y 705 mm de Hg de presión. Determinar la fórmula molecular de dicha amina si al disolverse 0,186 gramos de ella en 10 gramos de benceno se produce un incremento en el punto de ebullición de 0,502 °C. (La constante ebulloscópica molar del benceno es 2,53 °C · kg/mol).

**Solución:** Los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno en la amina son:

$$\begin{aligned} \% \text{ de C} &= \frac{1,380 \text{ g CO}_2}{0,486 \text{ g amina}} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44,009 \text{ g CO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}_2} \\ &\cdot \frac{12,011 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} \cdot 100 = 77,50 \% \text{ de C} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ de H} &= \frac{0,329 \text{ g H}_2\text{O}}{0,486 \text{ g amina}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18,015 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2 \text{ moles H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \\ &\cdot \frac{1,008 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} \cdot 100 = 7,58 \% \text{ de H} \end{aligned}$$

$$a_{\text{N}_2} = \frac{P \cdot V \cdot M}{R \cdot T} =$$

$$= \frac{705 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} \cdot 0,0253 \text{ l} \cdot 28,012 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 291 \text{ K}} = 0,02755 \text{ g de N}_2$$

$$\% \text{ de N} = \frac{0,02755 \text{ g N}}{0,183 \text{ g amina}} \cdot 100 = 15,05 \% \text{ de N}$$

Por otra parte, de acuerdo con la ley de Raoult para la ebulloscopia, la masa molecular de la amina será:

$$\begin{aligned} M &= K_c \cdot \frac{m \cdot 1000}{m' \cdot \Delta t} = 2,53 \frac{^\circ\text{C} \cdot \text{kg}}{\text{mol}} \cdot \frac{0,186 \text{ g} \cdot 1000 \text{ g/kg}}{10 \text{ g} \cdot 0,502 \text{ }^\circ\text{C}} = \\ &= 93,74 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 93,74 \end{aligned}$$

$$\text{Número de átomos de C} = \frac{77,50 \cdot 93,74}{12,011 \cdot 100} = 6,05 \approx 6$$

$$\text{Número de átomos de H} = \frac{7,58 \cdot 93,74}{1,008 \cdot 100} = 7,05 \approx 7$$

$$\text{Número de átomos de N} = \frac{15,05 \cdot 93,74}{14,006 \cdot 100} = 1,007 \approx 1$$



- 18.9. 0,4356 gramos de un compuesto orgánico, de masa molecular 60, originan por combustión 0,958 gramos de dióxido de carbono y 0,5218 gramos de agua. Hallar la fórmula molecular del compuesto y las semidesarrolladas correspondientes a sus posibles isómeros.

**Solución:** Hallemos, en primer lugar, los tantos por ciento de carbono e hidrógeno en el compuesto:

$$\begin{aligned} \% \text{ de C} &= \frac{0,958 \text{ g CO}_2}{0,4356 \text{ g compuesto}} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44,009 \text{ g CO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}_2} \\ &\cdot \frac{12,011 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} \cdot 100 = 60,02 \% \text{ de C} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ de H} &= \frac{0,5218 \text{ g H}_2\text{O}}{0,4356 \text{ g compuesto}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18,015 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2 \text{ moles H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \\ &\cdot \frac{1,008 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} \cdot 100 = 13,40 \% \text{ de H} \end{aligned}$$

El porcentaje restante  $(100 - 60,02 - 13,40) = 26,58 \%$  corresponde al oxígeno. Por tanto:

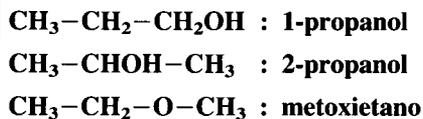
$$\text{Número de átomos de C} = \frac{60,02 \cdot 60}{12 \cdot 100} = 3$$

$$\text{Número de átomos de H} = \frac{13,40 \cdot 60}{1 \cdot 100} = 8,04 \approx 8$$

$$\text{Número de átomos de O} = \frac{26,58 \cdot 60}{16 \cdot 100} = 0,997 \approx 1$$

**La fórmula molecular del compuesto es  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$**

y las semidesarrolladas correspondientes a sus posibles isómeros:



- 18.10. Una muestra del anestésico local novocaína,  $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ , contiene 10,20 % de nitrógeno. ¿Cuál es la pureza de dicha muestra, suponiendo que no se encuentra presente ninguna otra sustancia nitrogenada?

**Solución:** La masa molecular de la novocaína es:

$$\begin{aligned} M &= 13 \cdot A_{(\text{C})} + 21 \cdot A_{(\text{H})} + 2 \cdot A_{(\text{O})} + 2 \cdot A_{(\text{N})} + 1 \cdot A_{(\text{Cl})} = \\ &= 13 \cdot 12,011 + 21 \cdot 1,008 + 2 \cdot 15,999 + 2 \cdot 14,006 + 1 \cdot 35,453 = 272,774 \end{aligned}$$

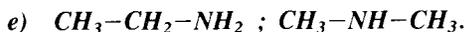
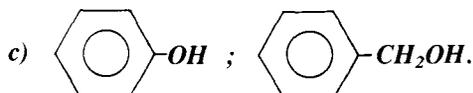
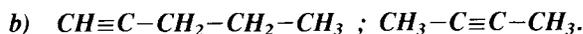
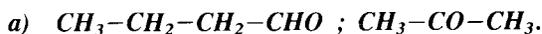
siendo su porcentaje en nitrógeno:

$$\% \text{ de N} = \frac{2 \cdot 14,006}{272,774} \cdot 100 = 10,27 \%$$

Por tanto, la pureza de la muestra será:

$$\% = \frac{10,20}{10,27} \cdot 100 = 99,3 \% \approx \boxed{100 \%}$$

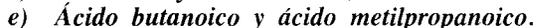
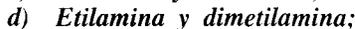
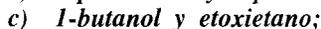
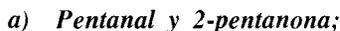
18.11. ¿Cuáles de las siguientes parejas están integradas por compuestos pertenecientes a la misma función química?



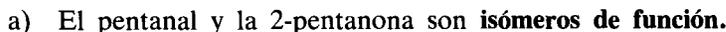
**Solución:** Pertenecen a la misma función química los compuestos de las parejas b) (**hidrocarburos acetilénicos**) y e) (**aminas**). No sucede así con los compuestos integrantes de las demás parejas.

a)	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO}$ aldehído	$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ cetona
c)	 fenol	 alcohol
d)	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ácido	$\text{CH}_3\text{-COO-CH}_3$ éster

18.12. ¿Qué tipo de isomería existe en cada una de las siguientes parejas de compuestos?:



**Solución:**



- c) El 1-butanol y el etoxietano son **isómeros de función**.
- d) La etilamina y la dimetilamina pueden considerarse **isómeros de posición**.
- e) El ácido butanoico y el metilpropanoico son **isómeros de cadena**.

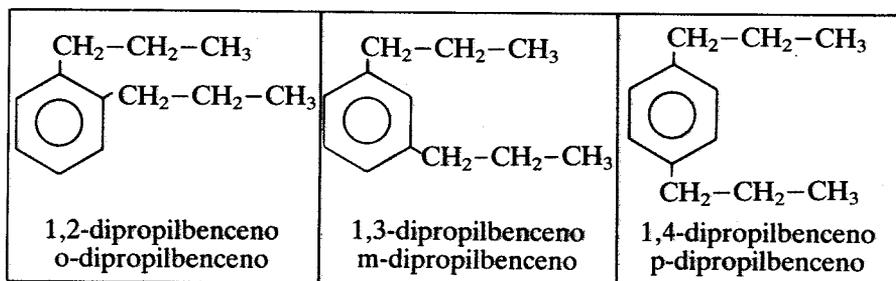
18.13. *Escribir las fórmulas semidesarrolladas de todos los isómeros de cadena del hexano.*

**Solución:** Se conocen, en total, cinco:

Fórmula semidesarrollada	Nombre IUPAC
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	n-hexano
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-metilpentano
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3-metilpentano
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH-CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	2,3-dimetilbutano
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C-CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,2-dimetilbutano

18.14. *¿Cuántos dipropilbencenos isómeros existen? ¿De qué tipo de isomería se trata?*

**Solución:** Existen tres isómeros, que son los siguientes:



Se trata de **isomería de posición**.

18.15. Si en el metil-2-buteno sustituimos un átomo de hidrógeno por un grupo hidroxilo, ¿cuántos isómeros resultan?

**Solución:** Resultan **cuatro** isómeros, que son los siguientes:

Fórmula	Nombre IUPAC
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3-Metil-2-buten-1-ol
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{COH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3-Metil-2-buten-2-ol
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	cis-2-Metil-2-buten-1-ol
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$	trans-2-Metil-2-buten-1-ol

18.16. ¿Cuántas aminas isómeras tienen de fórmula molecular  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ ?

**Solución:** Se conocen **ocho** en total:

	Fórmula	Nombre IUPAC
PRIMARIAS	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	Butilamina
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Isobutilamina
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	sec-Butilamina
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	terc-Butilamina
SECUNDARIAS	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_3$	N-metilpropilamina
	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Dietilamina
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{NH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	N-metilisopropilamina
TERCIARIAS	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	N,N-dimetiletilamina

18.17. Razonar si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

- Todos los compuestos que contienen carbono e hidrógeno son orgánicos.
- Los enlaces en los compuestos orgánicos son siempre covalentes.
- Dos compuestos orgánicos que posean el mismo grupo funcional son isómeros.
- La isomería cis-trans es característica de aquellos compuestos en los que un átomo de carbono presenta una hibridación  $sp^2$ .
- Los hidrocarburos insaturados son mucho más reactivos que los saturados.
- Recibe el nombre de grupo funcional un grupo de átomos distribuidos de tal forma que la molécula adquiere unas propiedades químicas características.

**Solución:**

- No es enteramente cierta.** Todos los compuestos que contienen solamente carbono e hidrógeno son orgánicos. Sin embargo, existen compuestos que contienen carbono e hidrógeno, además de otros elementos, y cuyo estudio pertenece al campo de la Química Inorgánica: tal es el caso del ácido carbónico y los hidrogenocarbonatos.
- No es enteramente cierta.** Si bien la mayor parte de los enlaces en los compuestos orgánicos son covalentes, existen algunos iónicos, como sucede en el caso de las sales.
- Falsa.** Dos compuestos orgánicos que posean el mismo grupo funcional no son necesariamente isómeros, sino que pertenecen a una misma serie homóloga.
- No es enteramente cierta,** ya que, aunque la isomería cis-trans es característica de los compuestos orgánicos en los que dos átomos de carbono unidos por un doble enlace (hibridación  $sp^2$ ), se encuentran, a su vez, enlazados, cada uno de ellos, a átomos o grupos atómicos diferentes, uno de los cuales, al menos, suele ser idéntico a uno de los pertenecientes al otro carbono, también presentan isomería geométrica los compuestos cíclicos con sustituyentes.
- Cierta.** Precisamente la insaturación confiere una mayor reactividad a los compuestos de carbono, que pueden experimentar en este caso reacciones de adición.
- Cierta.** Esa es la definición de grupo funcional.

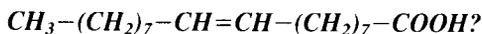
18.18. Escribir las fórmulas semidesarrolladas de todos los isómeros de función del pentanal.

**Solución:** Se conocen los siguientes:

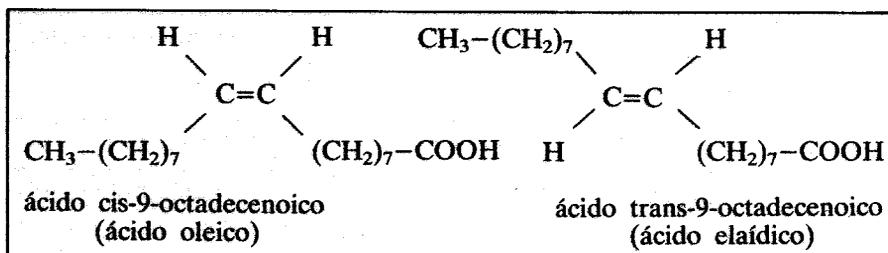
Fórmula semidesarrollada		Nombre IUPAC
ALDEHÍ- DOS	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CHO$	Pentanal
CETONAS	$CH_3-CH_2-CH_2-CO-CH_3$	2-Pentanona
	$CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_3$	3-Pentanona
	$CH_3-C-CO-CH_3$   $CH_3$	Isopropil metil cetona

Fórmula semidesarrollada		Nombre IUPAC
ALCOHOLES INSATURADOS	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CHOH}$	1-Penten-1-ol
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}=\text{CHOH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3-Metil-1-buten-1-ol
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CHOH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Metil-1-buten-1-ol
	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	2-Penten-1-ol
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3-Metil-2-buten-1-ol
	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	3-Penten-1-ol
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	4-Penten-1-ol
	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Metil-3-buten-1-ol
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Metil-2-buten-1-ol
	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COH}=\text{CH}_2$	1-Penten-2-ol
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3-Metil-1-buten-2-ol
	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{COH}-\text{CH}$	2-Penten-2-ol
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{COH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3-Metil-2-buten-2-ol
	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$	3-Penten-2-ol
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_3$	4-Penten-2-ol
	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CHOH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3-Metil-3-buten-2-ol
	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1-Penten-3-ol
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{COH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Metil-3-buten-2-ol
	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	2-Penten-3-ol

18.19. ¿Qué tipo de isomería presenta al ácido oleico:



**Solución:** El ácido oleico presenta **isomería cis-trans**, conociéndose dos isómeros:

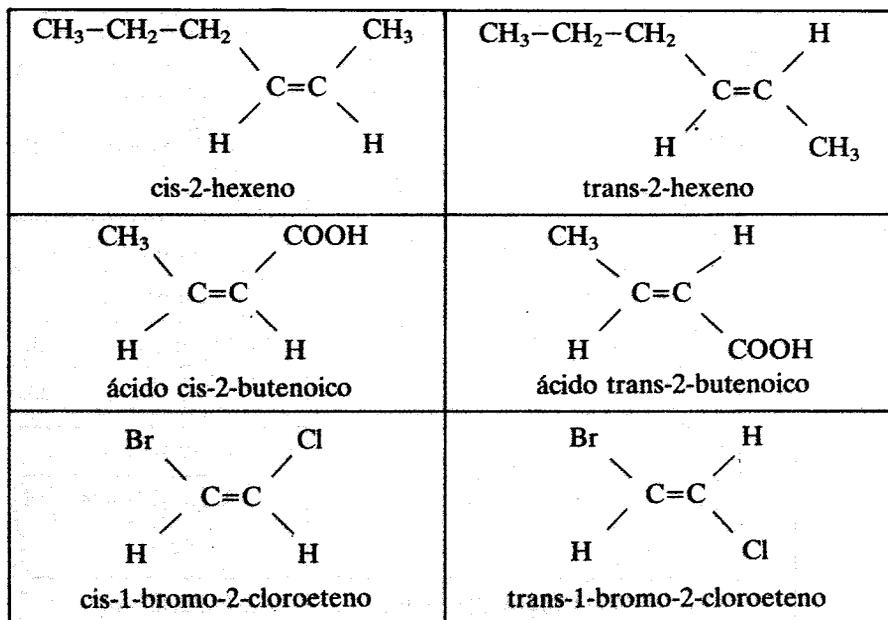


Además, hay que considerar los posibles isómeros de cadena y de posición:

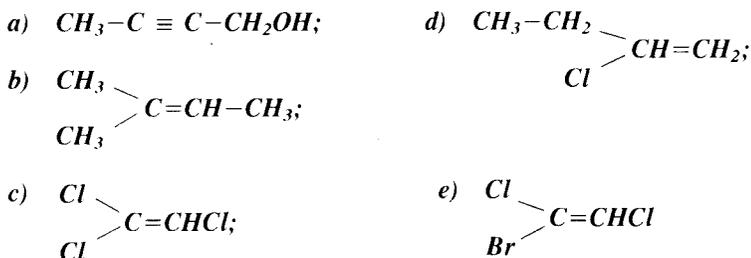
18.20. ¿Cuáles de los siguientes compuestos presentan isomería geométrica?

- |   |  |
|---|--|
| <p>a) <math>\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2</math>;</p> <p>b) <math>\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3</math>;</p> <p>c) <math>\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}</math>;</p> <p>d) <math>\text{CCL}_2=\text{CH}_2</math>; <math>=\text{CH}_2</math>;</p> | <p>e) <math>\text{CClBr}=\text{CH}_2</math>;</p> <p>f) <math>\text{CHBr}=\text{CHCl}</math>;</p> <p>g) <math>\text{CCL}_2=\text{CHBr}</math>;</p> <p>h) <math>\text{CHCl}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3</math>.</p> |
|---|--|

**Solución:** Presentan isomería geométrica los compuestos b), c) y f).



18.21. ¿Pueden presentar isomería cis-trans los siguientes compuestos? ¿Por qué?



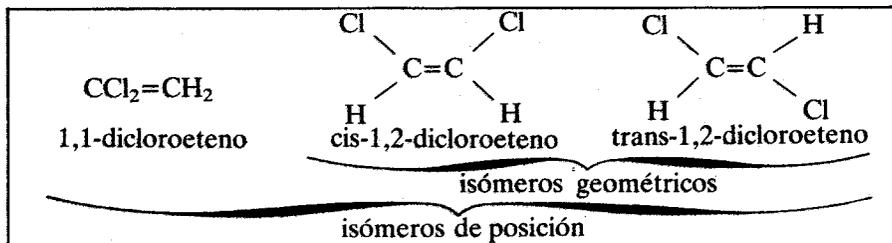
**Solución:** El compuesto a) no puede presentar isomería cis-trans, porque posee enlace triple y no doble. Los compuestos b), c) y d), tampoco, porque en cada caso uno de los átomos de carbono unidos al doble enlace posee sustituyentes idénticos.

En cambio, sí existen isómeros geométricos del compuesto e):



18.22. Existen tres compuestos distintos que responden a la fórmula molecular  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ . Escribir la fórmula desarrollada de cada uno de ellos. ¿Qué clase de isomería poseen?

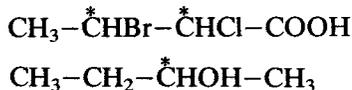
**Solución:**



18.23. ¿Cuáles de los siguientes compuestos pueden ser ópticamente activos?:

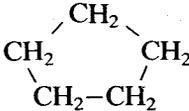
- a)  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ;  
 b)  $\text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CHCl}-\text{COOH}$ ;  
 c)  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ .

**Solución:** Pueden ser ópticamente activos los compuestos b) y c) (Señalamos con un asterisco los átomos de carbono asimétrico que poseen):



- 18.24. Formular y nombrar todos los isómeros del penteno, señalando la existencia de carbonos asimétricos, si los hubiere.

**Solución:**

Fórmula semidesarrollada	Nombre IUPAC
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1-penteno
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2-penteno
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3-metil-1-buteno
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-metil-1-buteno
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-metil-2-buteno
 ciclopentano	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$ metilciclobutano
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \quad \backslash / \\ \quad \text{CH}_2 \end{array}$	etilciclopropano
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \backslash / \\ \quad \text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	dimetilciclopropano

No existe ningún átomo de carbono asimétrico en estos compuestos.

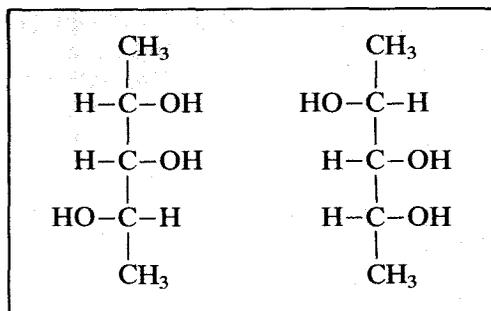
- 18.25. ¿Cuántos pentanoles presentan actividad óptica? Escribir sus fórmulas.

**Solución:** Son las siguientes:

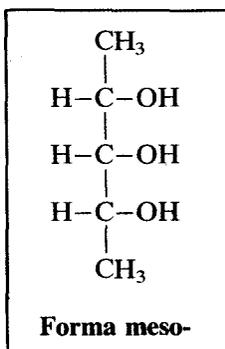
Fórmula semidesarrollada	Nombre IUPAC
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{*}{\text{C}}\text{HOH}-\text{CH}_3$	2-pentanol
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{*}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-metil-1-pentanol
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\overset{*}{\text{C}}\text{HOH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3-metil-2-pentanol

18.26. Escribir las fórmulas de todos los isómeros ópticos del 2,3,4-pentanotriol.

**Solución:** El 2,3,4-pentanotriol ( $\text{CH}_3-\overset{*}{\text{C}}\text{HOH}-\text{CHOH}-\overset{*}{\text{C}}\text{HOH}-\text{CH}_3$ ), posee dos átomos de carbono asimétricos (los señalados con asterisco), que son equivalentes entre sí. Esto hace que posea dos isómeros ópticamente activos:

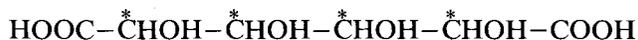


pudiendo presentarse, además, en dos formas ópticamente inactivas: una, la **racémica**, mezcla equimolecular de los dos isómeros, y otra, la forma **meso**, que es inactiva por **compensación intramolecular** o **interna**, ya que en cada molécula se equilibra la actividad dextrógira de un carbono asimétrico con la levógira del otro.



18.27. ¿Cuántos isómeros ópticos se puede prever que posea el ácido tetrahidroxihexanodioico? ¿Cuáles presentarán actividad óptica? ¿Cuántos pares de enantiomorfos formarán? ¿Cuáles de ellos serán inactivos?

**Solución:** El ácido tetrahidroxihexanodioico:



posee cuatro átomos de carbono asimétricos. Por lo tanto, en teoría cabría esperar la posibilidad de existencia de  $2^4 = 16$  isómeros ópticos. Sin embargo, este número se reduce, a causa de que estos carbonos asimétricos son equivalentes dos a dos.

Existen los siguientes isómeros ópticos:

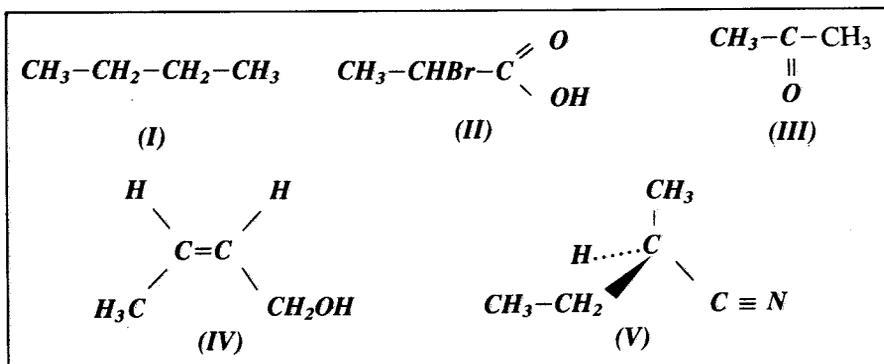
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>(I)</p>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>(II)</p>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>(III)</p>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>(IV)</p>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>(V)</p>
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>(VI)</p>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>(VII)</p>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>(VIII)</p>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>(IX)</p>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>(X)</p>

Sólo presentan actividad óptica los isómeros (II), (III), (V), (VI), (VII) y (X).

Existen **cuatro** pares de enantiomorfos: el (II) y el (VI); el (III) y el (V); el (IV) y el (IX), y el (VII) y el (X).

Son inactivos por compensación intramolecular o interna los isómeros (I), (IV), (VIII) y (IX); todos ellos poseen un plano de simetría: son formas **meso**.

18.28. (\*) *Considerar los siguientes compuestos orgánicos:*



- a) Dar el nombre IUPAC de cada uno de ellos, indicando la serie funcional a que pertenecen.
- b) Escribir y nombrar: un isómero de cadena de (I), un isómero de posición de (II) y un isómero funcional de (III).
- c) Escribir y nombrar un estereoisómero de (IV) y otro de (V).

**Solución:**

	Nombre IUPAC		Serie funcional
a)	I	Butano	Alcanos
	II	Ácido 2-bromopropanoico	Ácidos carboxílicos
	III	Propanona	Cetonas
	IV	cis-2-Buten-1-ol	Alcoholes
	V	2-Metilbutanonitrilo	Nitrilos

b)	I'	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Metilpropano
	II'	$\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$	Ácido 3-bromopropanoico
	III'	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{H} \\ \searrow \text{O} \end{array}$	Propanal

c)	IV'	$\begin{array}{ccc} \text{H}_3\text{C} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	trans-2-Buten-1-ol
	V'	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	2-Metilbutanonitrilo (isómero óptico de V)

18.29. Razonar si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

- a) Las estructuras de dos isómeros ópticos no son superponibles.
- b) Para que exista isomería óptica es necesario que el compuesto posea un átomo de carbono asimétrico.
- c) Todos los isómeros ópticos de un determinado compuesto poseen propiedades químicas idénticas.
- d) El compuesto 3-metilpentano no puede presentar isomería óptica, ya que no posee ningún átomo de carbono asimétrico.

**Solución:**

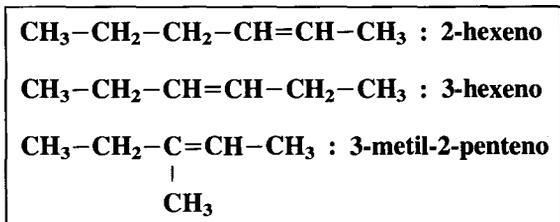
- a) **Cierta.** Las estructuras correspondientes a dos isómeros ópticos no son superponibles, sino que cada una es imagen especular de la otra.
- b) **No es enteramente cierta,** ya que se conocen casos de isomería óptica en compuestos que no contienen ningún átomo de carbono asimétrico, como sucede, por ejemplo, en los alenos (derivados del propadieno), en algunos compuestos cíclicos y en los bifenilos sustituidos.
- c) **Cierta.** Los isómeros ópticos poseen, en general, las mismas propiedades físicas y químicas, dado que tanto los ángulos de enlace como las distancias interatómicas son iguales, diferenciándose tan sólo en que desvían el plano de polarización de la luz polarizada en sentidos opuestos.
- d) **Cierta.** El 3-metilpentano no posee ningún átomo de carbono asimétrico; en consecuencia, carece de isomería óptica.

**18.30. Formular:**

- a) *Todos los compuestos correspondientes a la fórmula molecular  $C_6H_{14}$  que posean actividad óptica.*
- b) *Todos los compuestos correspondientes a la fórmula molecular  $C_6H_{12}$  que presenten isomería cis-trans.*
- c) *Todos los compuestos correspondientes a la fórmula molecular  $C_6H_{12}$  que posean isomería cis-trans y óptica.*

**Solución:**

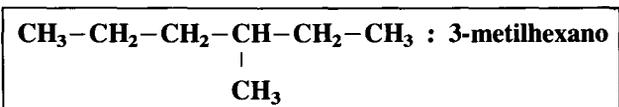
- a) **Ninguno de los 5 hexanos isómeros posee actividad óptica,** pues carecen de carbonos asimétricos.
- b) **Poseen isomería cis-trans los tres hexenos siguientes:**



- c) **Ninguno.**

**18.31. (\*)** *Escribir la fórmula semidesarrollada y dar el nombre IUPAC de un hidrocarburo de fórmula molecular  $C_7H_{16}$ , sabiendo que presenta isomería óptica y que posee una sola ramificación en su cadena.*

**Solución:** Para que el hidrocarburo presente isomería óptica ha de tener un átomo de carbono asimétrico, es decir, unido a cuatro átomos o grupos atómicos diferentes. Como, además, ha de poseer una sola ramificación en su cadena, el hidrocarburo en cuestión es el:



- 18.32. *El método de Kjeldahl para la determinación cuantitativa del nitrógeno en compuestos orgánicos, se basa en la destrucción de dicho compuesto con ácido sulfúrico en presencia de catalizadores. El nitrógeno se transforma así en sulfato de amonio que, por adición de sosa, libera amoníaco, el cual se destila recogiendo en ácido sulfúrico y valorando por retroceso. Empleando dicho método, el amoníaco procedente de 0,600 gramos de sustancia se recogió sobre 100 cm<sup>3</sup> de disolución 0,5 N de ácido sulfúrico, necesiándose en la valoración por retroceso 38,4 cm<sup>3</sup> de disolución de hidróxido de sodio 0,8 N. Determinar el porcentaje de nitrógeno en el compuesto analizado.*

**Solución:** El número de equivalentes de ácido al comienzo era:

$$100 \text{ cm}^3 \text{ disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{0,5 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ l disolución}} = \\ = 0,05 \text{ eq-g de H}_2\text{SO}_4$$

El número de equivalentes de ácido neutralizados al final con sosa es:

$$38,4 \text{ cm}^3 \text{ disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{0,8 \text{ eq-g NaOH}}{1 \text{ l disolución}} \cdot \\ \cdot \frac{1 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ eq-g NaOH}} = 0,03072 \text{ eq-g de H}_2\text{SO}_4$$

Por lo tanto, se emplearon en neutralizar el amoníaco:

$$(0,05 - 0,03072) \text{ eq-g} = 0,01928 \text{ eq-g de H}_2\text{SO}_4$$

que corresponden a 0,01928 eq-g de NH<sub>3</sub>.

Al llegar a este punto podemos calcular el porcentaje de nitrógeno en el compuesto analizado:

$$\% \text{ N} = \frac{0,01928 \text{ eq-g NH}_3}{0,600 \text{ g compuesto}} \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_3}{1 \text{ eq-g NH}_3} \cdot \frac{14,006 \text{ g N}}{1 \text{ mol NH}_3} \cdot 100 = \\ = \boxed{45 \% \text{ de nitrógeno}}$$

- 18.33. *El método de Dumas para la determinación del porcentaje de nitrógeno en un compuesto orgánico se basa en quemar dicho compuesto en presencia de monóxido de cobre y cobre metálico en un recipiente de vidrio en el que el aire ha sido desplazado por una corriente de dióxido de carbono. De esta forma todo el nitrógeno presente en la sustancia se desprende en forma de gas, cuyo volumen se puede medir en un nitrómetro. De acuerdo con este método, a partir de 0,3600 gramos de una muestra orgánica se han obtenido 150 cm<sup>3</sup> de nitrógeno, medidos a 27 °C de temperatura y 700 mm de Hg de presión. ¿Cuál es el porcentaje de nitrógeno en dicha muestra?*

**Solución:** La masa de nitrógeno presente en la muestra es:

$$a = \frac{P \cdot V \cdot M}{R \cdot T} =$$

$$= \frac{700 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} \cdot 0,15 \text{ l} \cdot 28,012 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K}} =$$

$$= 0,15732 \text{ g de N}_2$$

Por consiguiente, el porcentaje de nitrógeno es:

$$\% \text{ N} = \frac{0,15732 \text{ g}}{0,3600 \text{ g}} \cdot 100 = \boxed{43,7 \% \text{ de nitrógeno}}$$

- 18.34. *El método de Carius para la determinación cuantitativa del azufre en un compuesto orgánico se basa en su ataque con ácido nítrico en caliente en un tubo cerrado en presencia de cloruro de bario. ¿Cuál es el tanto por ciento de azufre en un compuesto, sabiendo que 0,2500 gramos de él condujeron a la formación de 0,4785 gramos de sulfato de bario?*

**Solución:**

$$\% \text{ S} = \frac{0,4785 \text{ g BaSO}_4}{0,2500 \text{ g compuesto}} \cdot \frac{1 \text{ mol BaSO}_4}{233,40 \text{ g BaSO}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol S}}{1 \text{ mol BaSO}_4} \cdot \frac{32,064 \text{ g S}}{1 \text{ mol S}} \cdot 100 =$$

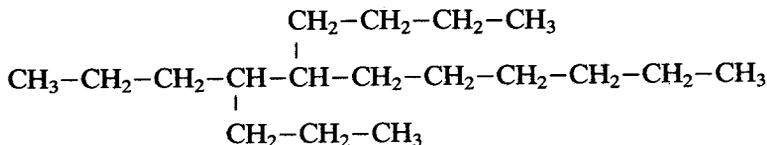
$$= \boxed{26,3 \% \text{ de azufre}}$$

- 18.35. *Formular los siguientes compuestos de carbono:*

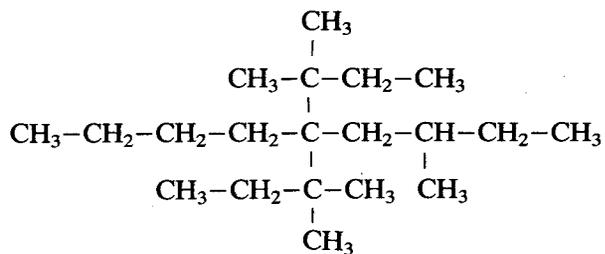
- 5-butil-4-propilundecano;
- 5,5-bis (1,1-dimetilpropil)3-metilnonano;
- 2,2-dimetil-3-hexeno;
- 5-metil-1,6-heptadien-3-ino;
- 4-metil-2-penten-1-ol;
- 6-formil-2-heptenodial;
- ácido 3-pentinoico;
- feniletanoato de etilo;
- 2,5-hexadienamida;
- propenonitrilo.

**Solución:**

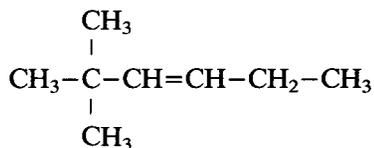
a)



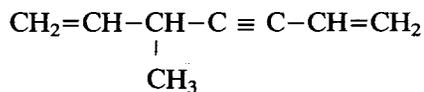
b)



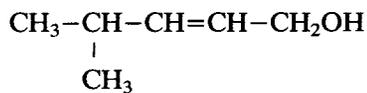
c)



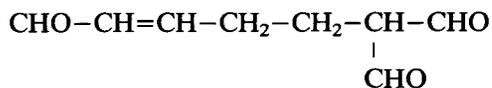
d)



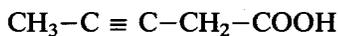
e)



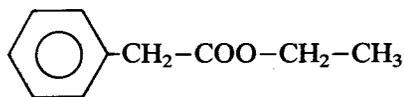
f)



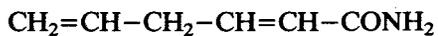
g)



h)



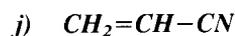
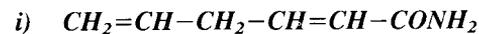
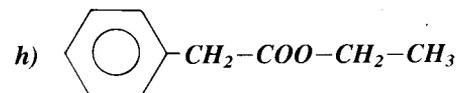
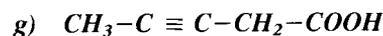
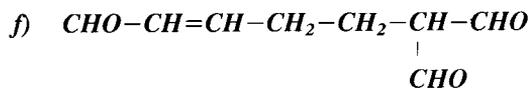
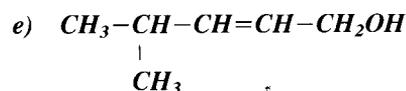
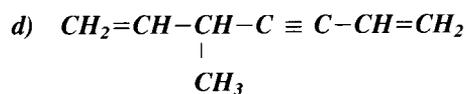
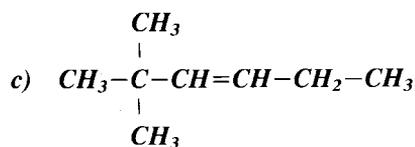
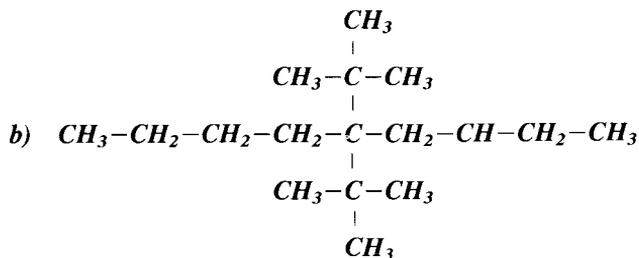
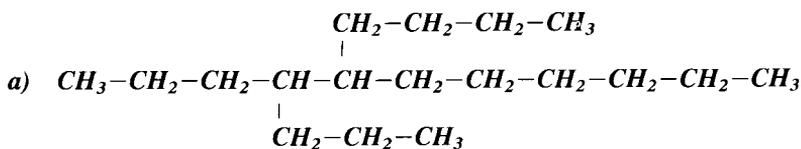
i)



j)



18.36. Nombrar los siguientes compuestos de carbono:



**Solución:**

- |  |                            |
|--|----------------------------|
| a) 5-butil-4-propilundecano;               | f) 6-formil-2-heptenodial; |
| b) 5,5-bis(1,1-dimetiletil)-3-metilnonano; | g) ácido 3-pentinoico;     |
| c) 2,2-dimetil-3-hexeno;                   | h) feniletanoato de etilo; |
| d) 5-metil-1,6-heptadien-3-ino;            | i) 2,5-hexadienamida;      |
| e) 4-metil-2-penten-1-ol;                  | j) propenonitrilo.         |

18.37. Escribir las fórmulas de las especies químicas resultantes de las rupturas homolíticas y heterolíticas del enlace C-C del etano y clasificar dichas especies.

**Solución:**

Si la ruptura es homolítica:	Si la ruptura es heterolítica:
$\text{CH}_3-\text{CH}_3 \rightleftharpoons 2 \cdot \text{CH}_3$ <p style="text-align: center;">(radical metil)</p>	$\text{CH}_3-\text{CH}_3 \rightleftharpoons \underbrace{:\text{CH}_3^-}_{\text{(carbanión)}} + \underbrace{\text{CH}_3^+}_{\text{(ion carbonio)}}$

18.38. Identificar las siguientes especies químicas como iones carbonio, carbaniones o radicales libres:

- a)  $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot$ ;                      b)  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ ;  
 c)  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^-$ ;                      d)  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot$ ;  
 e)  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}^+$ ;                f)  $\text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$

**Solución:**

a)	$(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot$	radical libre	d)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot$	radical libre
b)	$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$	ion carbonio	e)	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}^+$	ion carbonio
c)	$(\text{CH}_3)_3\text{C}^-$	carbanión	f)	$\text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$	radical libre

18.39. Indicar si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones referentes a las reacciones de sustitución nucleofílica:

- a) Los reactivos nucleofílicos atacan a los centros de las moléculas que posean una gran densidad electrónica.  
 b) Las reacciones de sustitución nucleofílica se realizan tanto más fácilmente cuanto mayor sea la polarización del enlace.  
 c) Las reacciones  $\text{S}_{\text{N}}2$  se verifican en dos etapas consecutivas; por ello, se dice que son de segundo orden.  
 d) La estabilidad de los iones carbonio que se forman como productos intermedios en las reacciones  $\text{S}_{\text{N}}1$  aumenta en el orden primario < secundario < terciario.

**Solución:**

- a) **Cierta.** Precisamente reciben el nombre de reactivos nucleofílicos aquellos que atacan a centros de gran densidad electrónica.  
 b) **Cierta.** Cuando un enlace está muy polarizado, uno de los átomos unidos por dicho enlace soporta una densidad electrónica muy elevada, siendo susceptible, por ello, a un ataque más fácil por parte de los reactivos nucleofílicos.  
 c) **Falsa.** El número de etapas en que se verifique una reacción es independiente del orden de la misma.

- d) **Cierta.** La estabilidad de los iones carbonio terciarios es mayor que la de los secundarios, y la de éstos mayor que la de los primarios, a causa del efecto inductivo +I de los radicales alquilo unidos al átomo de carbono que soporta la carga parcial positiva, a la cual compensan en parte, estabilizando al ion carbonio.

18.40. *Indicar si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones referentes a las reacciones de adición:*

- a) *Mientras que la adición nucleofílica tiene lugar mediante un mecanismo en dos etapas, la adición electrofílica se realiza en una etapa solamente.*  
b) *La adición nucleofílica se verifica sobre enlaces múltiples muy polares.*  
c) *En todas las reacciones de adición se forman como productos intermedios iones carbonio.*  
d) *La regla de Markownikoff resulta muy útil para predecir la naturaleza del producto resultante de una reacción de adición; sin embargo, carece de todo tipo de justificación teórica.*

**Solución:**

- a) **Falsa.** La adición electrofílica se realiza mediante un mecanismo en dos etapas.  
b) **Cierta.** En estas reacciones el átomo de carbono cargado positivamente es atacado lentamente por un agente nucleofílico, formándose así un ion intermedio que reacciona rápidamente con el elemento positivo del reactivo original.  
c) **Falsa.** Los iones carbonio sólo se forman como productos intermedios en las reacciones de adición electrofílica.  
d) **Falsa.** La regla de Markownikoff se justifica mediante el mecanismo de adición electrofílica, teniendo en cuenta la estabilidad relativa de los iones carbonio.

18.41. *Indicar si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones referentes a las reacciones de eliminación:*

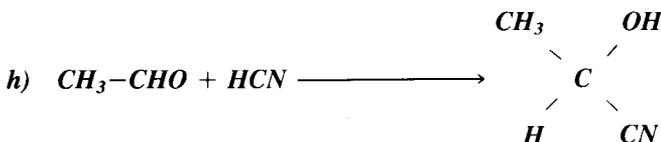
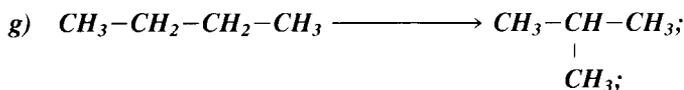
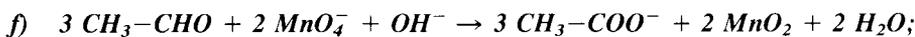
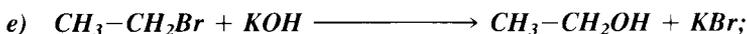
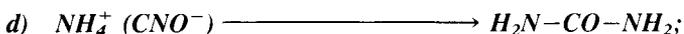
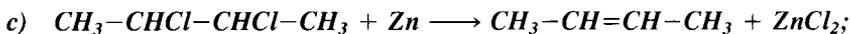
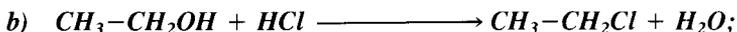
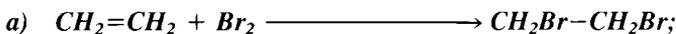
- a) *Las reacciones de eliminación son opuestas a las de adición.*  
b) *Las reacciones de eliminación pueden ser nucleofílicas y electrofílicas.*  
c) *Las reacciones de eliminación transcurren siempre en dos etapas y su mecanismo es análogo al de las sustituciones nucleofílicas.*  
d) *Las reacciones de eliminación suelen producirse simultáneamente a las de sustitución.*

**Solución:**

- a) **Cierta.** Precisamente las reacciones de eliminación, si se verifican en sentido contrario, se convierten en reacciones de adición.  
b) **Falsa.** Las reacciones de eliminación no pueden ser electrofílicas.  
c) **Falsa.** Sólo transcurren en dos etapas las reacciones de eliminación E<sub>2</sub>; sin embargo, el mecanismo de todas las reacciones de eliminación es análogo al de las sustituciones nucleofílicas.

d) **Cierta.** Ambas reacciones se verifican simultáneamente, predominando una u otra según la naturaleza de los reactivos y las condiciones de la reacción.

18.42. Clasificar las siguientes reacciones en uno de los tipos: sustitución, adición, eliminación, transposición y redox:



**Solución:**

- a) Adición;
- b) Sustitución;
- c) Eliminación;
- d) Transposición;
- e) Sustitución;
- f) Redox;
- g) Transposición;
- h) Adición.

# 19. HIDROCARBUROS

## FORMULARIO-RESUMEN

### TIPOS DE HIDROCARBUROS

<b>Hidrocarburos</b>	Alifáticos (cadenas abiertas)	No saturados	Saturados, parafinas o alcanos (enlaces simples)
			Etilénicos, olefinas o alquenos (doble enlace) Acetilénicos o alquinos (triple enlace)
	Cíclicos (cadenas cerradas)	Alicíclicos	Cicloalcanos (enlaces simples)
			Cicloalquenos (enlace doble)
			Aromáticos o arenos

### REACCIONES PRINCIPALES DE LOS HIDROCARBUROS

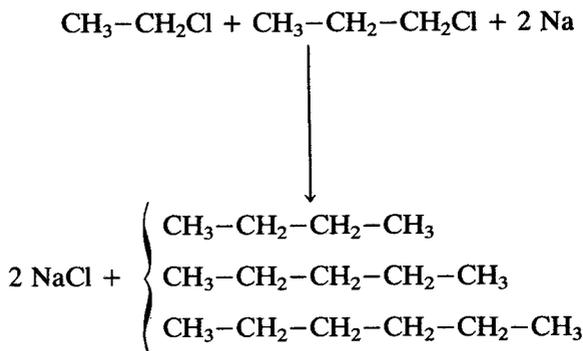
		Adición	Sustitución	Oxidación
<b>ALIFÁTICOS</b>	Saturados	—	— Halogenación — Nitración	Combustión (CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O)
	Etilénicos	— Hidrógeno — Halógenos — Haluros de hidrógeno — Agua — Ácido hipocloroso	—	— Combustión (CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O) — Oxidación con KMnO <sub>4</sub> — Ozonólisis — Epoxidación

ALIFÁTICOS	Acetilénicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Hidrógeno</li> <li>— Halógenos</li> <li>— Haluros de hidrógeno</li> <li>— Agua</li> <li>— Ácido hipocloroso</li> <li>— CO + H<sub>2</sub>O</li> <li>— Alcoholes</li> </ul>	El hidrógeno del grupo R-C≡H por metales	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Combustión (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O)</li> <li>— Oxidación con KMnO<sub>4</sub></li> </ul>
AROMÁTICOS		<ul style="list-style-type: none"> <li>— Hidrógeno</li> <li>— Halógenos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Halogenación</li> <li>— Nitración</li> <li>— Sulfonación</li> <li>— Reacciones de Friedel-Crafts</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Combustión (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O)</li> <li>— Oxidación en condiciones enérgicas</li> <li>— Ozonólisis</li> </ul>

## 19. HIDROCARBUROS

- 19.1. *Al hacer reaccionar cloruro de etilo y cloruro de propilo en presencia de sodio, ¿qué hidrocarburos se obtendrán?*

**Solución:** De acuerdo con la síntesis de Wurtz, la reacción que tiene lugar es la siguiente:



Se obtienen, por lo tanto, **butano, pentano y hexano.**

- 19.2. *Razonar si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones referentes a los hidrocarburos saturados:*

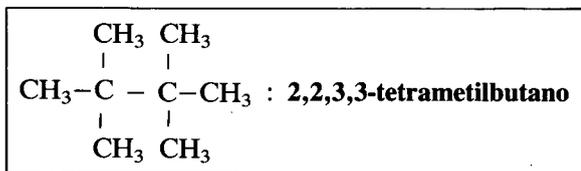
- a) *Los alcanos originan fácilmente reacciones de adición.*
- b) *En los hidrocarburos saturados todos los enlaces se forman mediante orbitales híbridos  $sp^3$ .*
- c) *Los alcanos ramificados tienen puntos de ebullición inferiores a los de sus isómeros lineales.*
- d) *Los alcanos son poco reactivos a causa de la elevada energía de los enlaces C-C y C-H y de su pequeña polaridad.*
- e) *Los hidrocarburos saturados son solubles en agua.*

**Solución:**

- a) **Falsa**, ya que en los alcanos todos los enlaces C-C y C-H son simples.
- b) **Cierta**. Todos los enlaces simples del carbono se verifican mediante una hibridación  $sp^3$ .
- c) **Cierta**. Las cadenas lineales permiten un mayor acercamiento de las moléculas entre sí, lo que trae como consecuencia unas fuerzas de atracción más intensas.
- d) **Cierta**. Resulta difícil romper los enlaces C-C y C-H y, en consecuencia, los alcanos son poco reactivos.
- e) **Falsa**. Los alcanos son prácticamente insolubles en agua —y en otros disolventes polares—, a causa de su momento dipolar nulo.

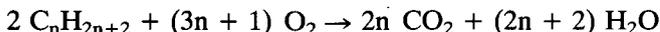
19.3. *Existen 10 octanos isómeros. ¿Cuál de ellos puede formar un solo derivado monoclorado?*

**Solución:** Los derivados monoclorados de los hidrocarburos serán diferentes según que el cloro esté unido a un carbono primario, secundario o terciario. Por tanto, un hidrocarburo que sólo posea hidrógenos en carbonos primarios formará solamente un derivado clorado. Éste es el caso del:



19.4. *Determinar la fórmula y el nombre de un alcano gaseoso, sabiendo que su combustión completa produce un volumen de dióxido de carbono, medido en las mismas condiciones de presión y temperatura, triple del suyo.*

**Solución:** Según la ecuación general de combustión de un alcano:

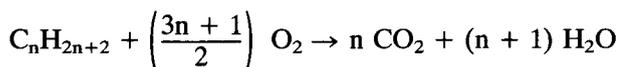


2 volúmenes de éste originan 2n volúmenes de dióxido de carbono. Por tanto:  $2n/2 = 3$ , de donde  $n = 3$ .

El hidrocarburo es el **propano**:  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ .

19.5. *¿Cuál es la fórmula molecular de un hidrocarburo saturado tal que al arder 8,6 gramos de él se producen 12,6 gramos de agua? Elegir entre las soluciones siguientes: a)  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ; b)  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ; c)  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ ; d)  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ .*

**Solución:** La ecuación general correspondiente a la combustión de un hidrocarburo saturado es:



La masa molecular del hidrocarburo es:

$$M = n \cdot 12 + (2n + 2) \cdot 1 = 14n + 2$$

Por consiguiente:

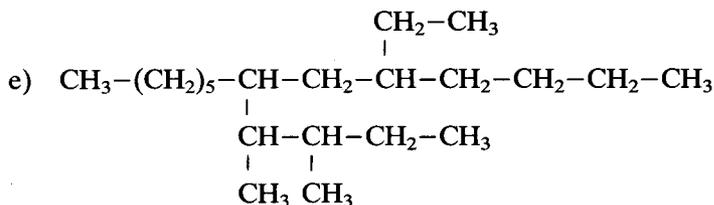
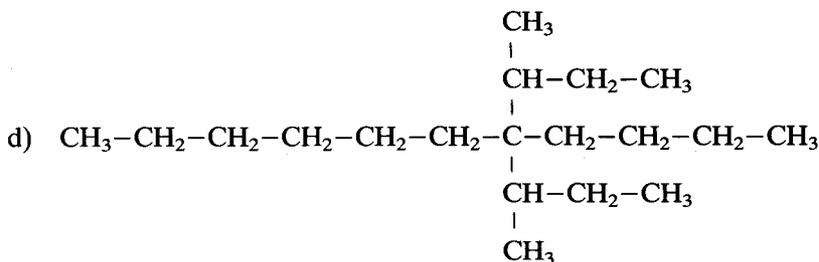
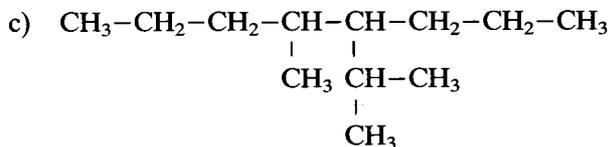
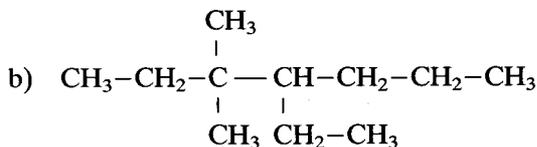
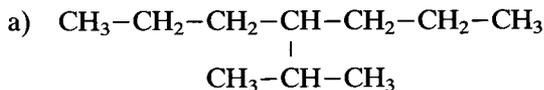
$$\begin{aligned}
 8,6 \text{ g C}_n\text{H}_{2n+2} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_n\text{H}_{2n+2}}{(14n + 2) \text{ g C}_n\text{H}_{2n+2}} \cdot \frac{(n + 1) \text{ moles H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_n\text{H}_{2n+2}} \cdot \\
 \cdot \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = 12,6 \text{ g H}_2\text{O}
 \end{aligned}$$

La resolución de la anterior ecuación conduce a  $n = 6$ . Por tanto, la respuesta correcta es la **b)**,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ .

19.6. *Escribir las fórmulas de los siguientes hidrocarburos saturados:*

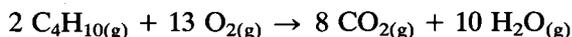
- a) *4-isopropilheptano;*
- b) *4-etil-3,3-dimetilheptano;*
- c) *4-isopropil-5-metiloctano;*
- d) *5,5-bis(1-metilpropil)undecano;*
- e) *7-(1,2-dimetilbutil)-5-etiltridecano.*

**Solución:**



19.7. (\*) *¿Cuántos litros de dióxido de carbono gaseoso, a 200 °C de temperatura y 780 mm de Hg de presión, se formarán al quemar totalmente 40 gramos de butano puro?*

**Solución:** La ecuación química representativa de la reacción de combustión del butano es:



Por tanto, el número de moles de dióxido de carbono que se obtienen a partir de 40 gramos de butano será:

$$40 \text{ g C}_4\text{H}_{10} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{58 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{8 \text{ moles CO}_2}{2 \text{ moles C}_4\text{H}_{10}} = 2,7586 \text{ moles de CO}_2$$

y el volumen que ocupan en las condiciones del problema:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{2,7586 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 473 \text{ K}}{780 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}}} =$$

$$= \boxed{104,25 \text{ litros de CO}_2}$$

19.8. (\*) Se tiene una mezcla de butano y propano cuya composición en peso es de 88 % de butano y 12 % de propano.

- a) ¿Cuál será la composición volumétrica de dicha mezcla en estado gaseoso?  
 b) ¿Cuántos m<sup>3</sup> de vapor de agua, a 200 °C y 1 atm, se formarán en la combustión completa de 10 kg de la mezcla?

**Solución:**

- a) En 100 gramos de la mezcla existen:

$$88 \text{ g C}_4\text{H}_{10} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{58 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} = 1,51724 \text{ moles de C}_4\text{H}_{10}$$

$$12 \text{ g C}_3\text{H}_8 \cdot \frac{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8}{44 \text{ g C}_3\text{H}_8} = 0,27273 \text{ moles de C}_3\text{H}_8$$

Por tanto, la composición volumétrica de la mezcla será:

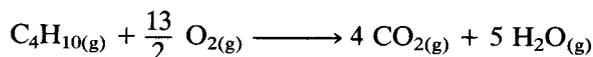
$$\% \text{ C}_4\text{H}_{10} = \frac{V_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{V_{\text{C}_4\text{H}_{10}} + V_{\text{C}_3\text{H}_8}} \cdot 100 = \frac{n_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{n_{\text{C}_4\text{H}_{10}} + n_{\text{C}_3\text{H}_8}} \cdot 100 =$$

$$= \frac{1,51724}{1,51724 + 0,27273} \cdot 100 = \boxed{84,8 \% \text{ de C}_4\text{H}_{10}}$$

$$\% \text{ C}_3\text{H}_8 = \frac{V_{\text{C}_3\text{H}_8}}{V_{\text{C}_4\text{H}_{10}} + V_{\text{C}_3\text{H}_8}} \cdot 100 = \frac{n_{\text{C}_3\text{H}_8}}{n_{\text{C}_4\text{H}_{10}} + n_{\text{C}_3\text{H}_8}} \cdot 100 =$$

$$= \frac{0,27273}{1,51724 + 0,27273} \cdot 100 = \boxed{15,2 \% \text{ de C}_3\text{H}_8}$$

- b) Las ecuaciones representativas de las reacciones de combustión del butano y del propano son:



Calculemos, en primer lugar, el número de moles de vapor de agua que se obtienen a partir de 10 kg de la mezcla:

$$10 \text{ kg mezcla} \cdot \frac{10^3 \text{ g mezcla}}{1 \text{ kg mezcla}} \cdot \left[ \frac{88 \text{ g C}_4\text{H}_{10}}{100 \text{ g mezcla}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{58 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{5 \text{ moles H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}} + \frac{12 \text{ g C}_3\text{H}_8}{100 \text{ g mezcla}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8}{44 \text{ g C}_3\text{H}_8} \cdot \frac{4 \text{ moles H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} \right] = 867,71 \text{ moles H}_2\text{O}_{(g)}$$

El volumen que ocupa este vapor de agua a 200 °C y 1 atmósfera de presión será:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{867,71 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 473 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 33 \ 655 \text{ l de H}_2\text{O}_{(g)} = \boxed{33,65 \text{ m}^3 \text{ de H}_2\text{O}_{(g)}}$$

- 19.9. *En condiciones normales de presión y temperatura, 1,34 gramos de un hidrocarburo ocupan un volumen de 1 litro. Por otra parte, en 1 gramo de este hidrocarburo hay 0,80 gramos de carbono y 0,20 gramos de hidrógeno. Calcular la masa molecular y la fórmula molecular del hidrocarburo.*

**Solución:** La masa molecular del hidrocarburo será:

$$M = \frac{1,34 \text{ g}}{1 \text{ l}} \cdot \frac{22,414 \text{ l}}{1 \text{ mol}} \approx 30 \text{ g/mol} = \boxed{30}$$

Como la composición porcentual del hidrocarburo es 80 % de C y 20 % de H, resulta:

$$\text{Número de átomos de C} = \frac{80 \cdot 30}{12 \cdot 100} = 2$$

$$\text{Número de átomos de H} = \frac{20 \cdot 30}{1 \cdot 100} = 6$$

**La fórmula molecular del hidrocarburo es: C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.**

- 19.10. *Se coloca un compuesto orgánico en un horno de combustión y a partir de 0,5 gramos se forman 0,9 gramos de agua y 1,467 gramos de dióxido de carbono. La determinación de la masa molecular da un valor de 30. ¿Cuál es la fórmula molecular de la sustancia?*

**Solución:** Los porcentajes de carbono e hidrógeno en el compuesto son:

$$\% \text{ C} = \frac{1,476 \text{ g CO}_2}{0,5 \text{ g compuesto}} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44 \text{ g CO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} \cdot 100 = 80 \% \text{ de C}$$

$$\% \text{ H} = \frac{0,9 \text{ g H}_2\text{O}}{0,5 \text{ g compuesto}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2 \text{ moles H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} \cdot 100 = 20 \% \text{ de H}$$

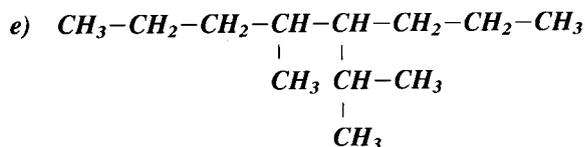
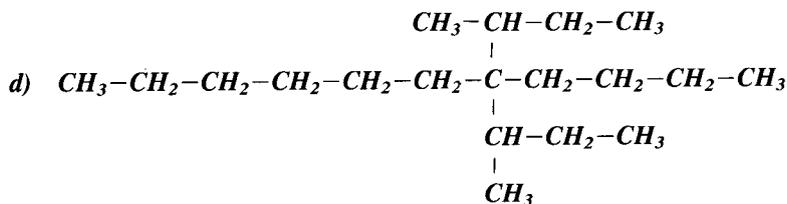
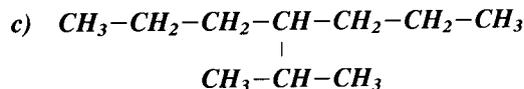
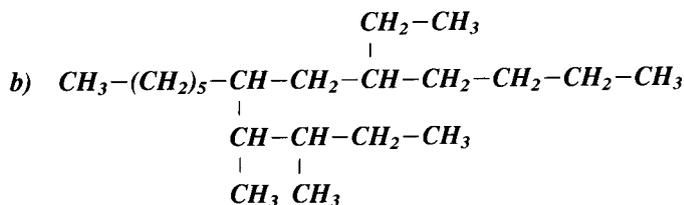
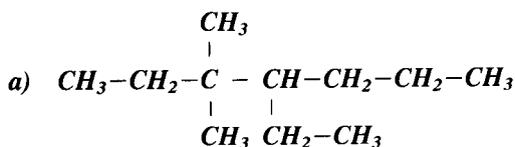
Por consiguiente:

$$\text{Número de átomos de C} = \frac{80 \cdot 30}{12 \cdot 100} = 2$$

$$\text{Número de átomos de H} = \frac{20 \cdot 30}{1 \cdot 100} = 6$$

La fórmula molecular de la sustancia es:  $\text{C}_2\text{H}_6$ .

19.11. Nombrar los siguientes compuestos de carbono:



**Solución:**

- a) 4-etil-3,3-dimetilheptano;      d) 5,5-bis(1-metilpropil)undecano;  
 b) 7-(1,2-dimetilbutil)-5-etiltridecano;    e) 4-isopropil-5-metiloctano.  
 c) 4-isopropilheptano;

- 19.12. (\*) a) Se desean quemar completamente 5,00 gramos de un hidrocarburo,  $C_7H_{16}$ , con aire sintético (20 % de oxígeno y 80 % de nitrógeno, en volumen). ¿Qué volumen teórico de aire sintético, medido en condiciones normales, se necesita?
- b) Escribir la fórmula semidesarrollada y dar el nombre IUPAC del hidrocarburo, sabiendo que presenta isomería óptica y posee una sola ramificación en su cadena.

**Solución:**

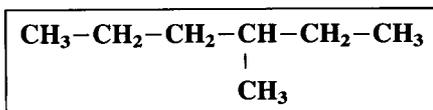
- a) La ecuación química representativa de la combustión del hidrocarburo es:



Basándonos en ella, podemos calcular el volumen teórico de aire sintético, medido en condiciones normales, necesario para la combustión de 5 gramos del hidrocarburo:

$$\begin{aligned}
 V &= 5,00 \text{ g } C_7H_{16} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_7H_{16}}{100 \text{ g } C_7H_{16}} \cdot \frac{11 \text{ moles } O_2}{1 \text{ mol } C_7H_{16}} \cdot \\
 &\cdot \frac{22,414 \text{ l } O_2 \text{ (c. n.)}}{1 \text{ mol } O_2} \cdot \frac{100 \text{ l aire sintético}}{20 \text{ l } O_2} = \\
 &= \boxed{61,6 \text{ l de aire sintético (c. n.)}}
 \end{aligned}$$

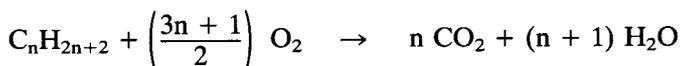
- b) De acuerdo con las especificaciones del enunciado del problema, dado que el hidrocarburo presenta isomería óptica, ha de poseer, al menos, un átomo de carbono asimétrico, y como, además, tiene una sola ramificación en su cadena, la única fórmula posible es:



siendo su nombre IUPAC: **3-metilhexano**.

- 19.13. La combustión completa de un hidrocarburo saturado produce dióxido de carbono y vapor de agua. Si 3,6 gramos de un hidrocarburo de tal clase originan 11 gramos de dióxido de carbono, ¿de qué hidrocarburo se trata?

**Solución:** La ecuación general correspondiente a la combustión de un hidrocarburo saturado es:



La masa molecular del hidrocarburo es:

$$M = n \cdot 12 + (2n + 2) \cdot 1 = 14n + 2$$

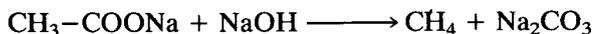
Por consiguiente:

$$3,6 \text{ g C}_n\text{H}_{2n+2} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_n\text{H}_{2n+2}}{(14n + 2) \text{ g C}_n\text{H}_{2n+2}} \cdot \frac{n \text{ moles CO}_2}{1 \text{ mol C}_n\text{H}_{2n+2}} \cdot \frac{44 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} = 11,0 \text{ gramos de CO}_2$$

La resolución de la anterior ecuación conduce a  $n = 5$ . Por tanto, el hidrocarburo en cuestión es el  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ : **pentano**.

- 19.14. *Se calienta etanoato de sodio con exceso de hidróxido de sodio, con el fin de obtener metano. Si se emplean 250 gramos de etanoato de sodio, ¿qué volumen de metano se desprende, medido en condiciones normales?*

**Solución:** La reacción que tiene lugar es:



Por lo tanto:

$$250 \text{ g CH}_3\text{-COONa} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{-COONa}}{82 \text{ g CH}_3\text{-COONa}} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_4}{1 \text{ mol CH}_3\text{-COONa}} \cdot \frac{22,414 \text{ l CH}_4 \text{ (c. n.)}}{1 \text{ mol CH}_4} = \boxed{68,3 \text{ litros de CH}_4 \text{ (c. n.)}}$$

- 19.15. *Se tratan con cloro 10 moles de metano. Calcular:*

- los litros de cloro, medidos en condiciones normales, necesarios para obtener cloroformo (supóngase un rendimiento del 100 %);*
- los gramos de triclorometano obtenidos.*

**Solución:**

- a) La reacción de cloración que se verifica es:



Por lo tanto:

$$10 \text{ moles CH}_4 \cdot \frac{3 \text{ moles Cl}_2}{1 \text{ mol CH}_4} \cdot \frac{22,4 \text{ l Cl}_2 \text{ (c. n.)}}{1 \text{ mol Cl}_2} = \boxed{672 \text{ l de Cl}_2 \text{ (c. n.)}}$$

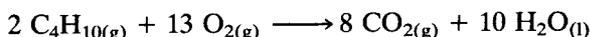
- b)  $10 \text{ moles CH}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol CHCl}_3}{1 \text{ mol CH}_4} \cdot \frac{119,5 \text{ g CHCl}_3}{1 \text{ mol CHCl}_3} = \boxed{1 \text{ 195 g de CHCl}_3}$

19.16. *A consecuencia del creciente precio de la gasolina es cada vez más frecuente encontrarse con taxis que utilizan butano como carburante. Consideremos como prototipo uno de ellos que consume 14 kg de butano por cada 100 km de recorrido. Calcular:*

- el volumen de aire, en condiciones normales (supuesto formado por un 20 % de oxígeno y 80 % de nitrógeno, en volumen), consumido por cada 100 km;*
- la composición volumétrica de los gases expulsados al exterior a través del tubo de escape, suponiendo que la combustión sea completa, que no se formen óxidos de nitrógeno y que el agua producida pase al estado líquido.*

**Solución:**

- a) La ecuación química representativa de la combustión del butano es:



Por tanto, el volumen de aire consumido por cada 100 km de recorrido será:

$$14 \text{ kg C}_4\text{H}_{10} \cdot \frac{1 \text{ 000 g C}_4\text{H}_{10}}{1 \text{ kg C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{58 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{13 \text{ moles O}_2}{2 \text{ moles C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{22,4 \text{ l O}_2 \text{ (c. n.)}}{1 \text{ mol O}_2} \cdot \frac{100 \text{ l aire}}{20 \text{ l O}_2} \cdot \frac{1 \text{ m}^3 \text{ aire}}{1 \text{ 000 l aire}} =$$

$$= \boxed{175,7 \text{ m}^3 \text{ de aire (c. n.)}}$$

- b) De acuerdo con la ecuación explicitada en a), por cada dos moles de butano que se queman se producen 8 moles de dióxido de carbono, consumiéndose 13 moles de oxígeno y quedando sin reaccionar  $13 \cdot 4 = 52$  moles de nitrógeno. Por consiguiente, los gases expulsados al exterior contendrán 8 moles de  $\text{CO}_2$  por cada 52 moles de  $\text{N}_2$ , y la composición volumétrica de la mezcla será:

$$\% \text{CO}_2 = \frac{8 \text{ moles CO}_2}{60 \text{ moles mezcla}} \cdot 100 = \boxed{13,33 \% \text{ de CO}_2}$$

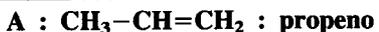
$$\% \text{N}_2 = \frac{52 \text{ moles N}_2}{60 \text{ moles mezcla}} \cdot 100 = \boxed{86,67 \% \text{ de N}_2}$$

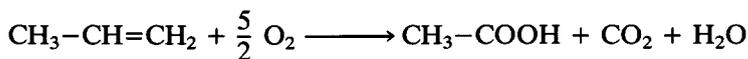
19.17. *Identificar los hidrocarburos etilénicos A, B, C y D, sabiendo que experimentan las reacciones siguientes:*

- A por oxidación origina ácido acético y dióxido de carbono.*
- B da lugar por oxidación a ácido acético y butanona.*
- C por ozonólisis origina sólo acetona.*
- D produce por ozonólisis metanal y propanona.*

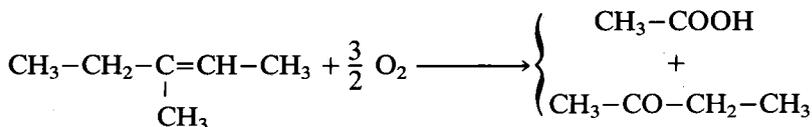
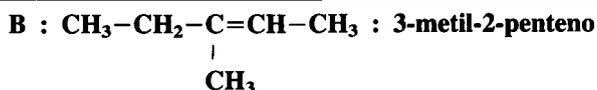
**Solución:**

- a)

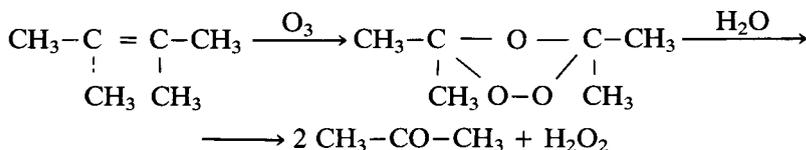
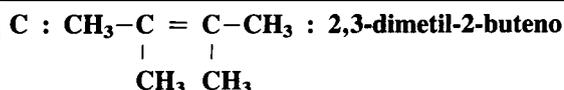




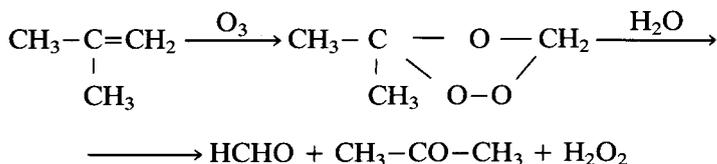
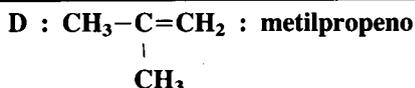
b)



c)



d)



19.18. *Establecer la identidad del alqueno, cuya densidad de vapor respecto del hidrógeno es aproximadamente 21.*

**Solución:** Como la densidad de un gas o vapor viene dada por:

$$\rho = \frac{P \cdot M}{R \cdot T}$$

en iguales condiciones de presión y temperatura, si la densidad de vapor del alqueno en cuestión es 21 veces mayor que la del hidrógeno, ello implica que su masa molecular es también 21 veces mayor. En consecuencia, como la masa molecular del hidrógeno es 2, la del alqueno será 42.

La fórmula general de los alquenos es  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , y su masa molecular,  $M = 12n + 2n = 14n$ . Tenemos, por lo tanto, que:  $14n = 42$ , de donde:  $n = 3$ .

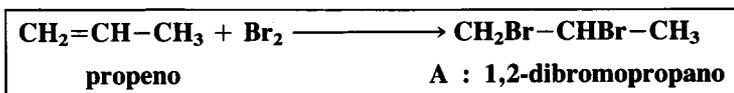
El alqueno pedido es  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$  : **propeno**.

- 19.19. (\*) Cuando se hace burbujear propeno a través de una disolución de bromo molecular en  $\text{CCl}_4$ , se obtiene un compuesto A. Formular la reacción, dando el nombre y la composición centesimal de A.

Un análisis más detallado de A revela que se trata de una mezcla molecular de isómeros,  $A_1$  y  $A_2$ . Dibujar las configuraciones de  $A_1$  y  $A_2$  e indicar el tipo de isomería que existe.

Datos: Pesos atómicos: C, 12; Br, 80. El tetracloruro de carbono es un disolvente inerte que no interviene en la reacción.

Solución: La reacción que tiene lugar es:



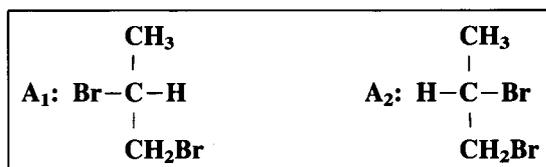
La masa molecular de A es 202 y su composición centesimal:

$$\% \text{ C} = \frac{36}{202} \cdot 100 = \boxed{17,82 \% \text{ de C}}$$

$$\% \text{ H} = \frac{6}{202} \cdot 100 = \boxed{2,97 \% \text{ de H}}$$

$$\% \text{ Br} = \frac{160}{202} \cdot 100 = \boxed{79,21 \% \text{ de Br}}$$

Por exclusión de otros tipos posibles, se deduce que el compuesto A presenta **isomería óptica**, siendo las configuraciones de  $A_1$  y  $A_2$ :

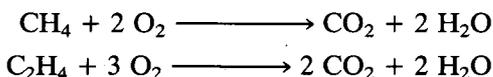


- 19.20. Para la combustión completa de  $20 \text{ cm}^3$  de una mezcla gaseosa de metano y etileno se requieren  $54 \text{ cm}^3$  de oxígeno.

- Calcular el porcentaje, en volumen, de los dos gases en la mezcla.
- A partir de 2 litros de la mezcla gaseosa, medidos en condiciones normales, ¿qué cantidad de 1,2-dibromoetano se puede obtener?

Solución:

- a) Las ecuaciones de combustión de los dos hidrocarburos son las siguientes:



Si designamos por  $x$  e  $y$ , respectivamente, los volúmenes (en  $\text{cm}^3$ ) de metano y etileno en la mezcla gaseosa inicial, tenemos que:

$$x + y = 20 \text{ cm}^3 \quad [1]$$

Dado que para la combustión completa de la mezcla se requieren  $54 \text{ cm}^3$  de oxígeno, de acuerdo con las ecuaciones citadas, resulta:

$$2x + 3y = 54 \text{ cm}^3 \quad [2]$$

La resolución del sistema formado por las ecuaciones [1] y [2] conduce a:  $x = 6 \text{ cm}^3$  de  $\text{CH}_4$ ;  $y = 14 \text{ cm}^3$  de  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

Por consiguiente, el porcentaje, en volumen, de los dos gases en la mezcla será:

$$\% \text{ CH}_4 = \frac{6 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4}{20 \text{ cm}^3 \text{ mezcla}} \cdot 100 = \boxed{30 \% \text{ de CH}_4}$$

$$\% \text{ C}_2\text{H}_4 = \frac{14 \text{ cm}^3 \text{ C}_2\text{H}_4}{20 \text{ cm}^3 \text{ mezcla}} \cdot 100 = \boxed{70 \% \text{ de C}_2\text{H}_4}$$

- b) El etileno adiciona bromo, originando 1,2-dibromoetano:



La cantidad de esta sustancia que se obtiene a partir de 2 litros de la mezcla gaseosa será:

$$2 \text{ l mezcla (c. n.)} \cdot \frac{70 \text{ l C}_2\text{H}_4}{100 \text{ l mezcla}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_4}{22,414 \text{ l C}_2\text{H}_4 \text{ (c. n.)}}$$

$$\cdot \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_4\text{Br}_2}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_4} \cdot \frac{187,872 \text{ g C}_2\text{H}_4\text{Br}_2}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_4\text{Br}_2} = \boxed{11,7 \text{ gramos de C}_2\text{H}_4\text{Br}_2}$$

19.21. Se hace estallar una mezcla de  $12 \text{ cm}^3$  de un hidrocarburo gaseoso y  $84 \text{ cm}^3$  de oxígeno en un recipiente de paredes resistentes, herméticamente cerrado. Después de la combustión y condensación del vapor de agua formado, el gas residual, llevado a la presión inicial, ocupa un volumen de  $60 \text{ cm}^3$  y tratado con hidróxido de potasio se reduce a  $12 \text{ cm}^3$ , que es el oxígeno que no ha reaccionado. Calcular:

- la cantidad de oxígeno, en volumen, consumida en la formación del dióxido de carbono;
- la cantidad de oxígeno, en volumen, consumida en la formación del vapor de agua;
- el porcentaje de carbono e hidrógeno que contiene el hidrocarburo.
- Indíquese si se trata de un hidrocarburo saturado, etilénico o acetilénico.

**Solución:**

- a) El hidróxido de potasio absorbe el  $\text{CO}_2$  que se forma, cuyo volumen es igual a  $60 \text{ cm}^3 - 12 \text{ cm}^3 = 48 \text{ cm}^3$ . Como cada mol de dióxido de car-

bono se origina a expensas de 1 mol de oxígeno, la cantidad de este gas consumida en la formación de  $\text{CO}_2$  será:

$$\boxed{48 \text{ cm}^3 \text{ de O}_2}$$

b) El volumen total de oxígeno consumido es:

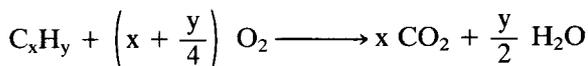
$$84 \text{ cm}^3 - 12 \text{ cm}^3 = 72 \text{ cm}^3$$

De ellos,  $48 \text{ cm}^3$  se emplearon en la formación de  $\text{CO}_2$ . El resto:

$$72 \text{ cm}^3 - 48 \text{ cm}^3 = \boxed{24 \text{ cm}^3}$$

se consumieron en la formación de agua.

c) Designemos por  $\text{C}_x\text{H}_y$  la fórmula del hidrocarburo desconocido. Su reacción de combustión será:



Como  $12 \text{ cm}^3$  del hidrocarburo producen, al arder,  $48 \text{ cm}^3$  de  $\text{CO}_2$ , resulta:

$$12 \text{ cm}^3 \text{ C}_x\text{H}_y \cdot \frac{x \text{ cm}^3 \text{ CO}_2}{1 \text{ cm}^3 \text{ C}_x\text{H}_y} = 48 \text{ cm}^3 \text{ de CO}_2$$

de donde:  $x = 4$ .

Por otra parte,  $12 \text{ cm}^3$  del hidrocarburo necesitan para su combustión  $72 \text{ cm}^3$  de oxígeno; por consiguiente:

$$12 \text{ cm}^3 \text{ C}_x\text{H}_y \cdot \frac{(x + y/4) \text{ cm}^3 \text{ O}_2}{1 \text{ cm}^3 \text{ C}_x\text{H}_y} = 72 \text{ cm}^3 \text{ O}_2$$

resultando:  $y = 8$ .

El hidrocarburo en cuestión es el  $\text{C}_4\text{H}_8$ , cuya masa molecular es:

$$M = 4 \cdot A_{(\text{C})} + 8 \cdot A_{(\text{H})} = 4 \cdot 12 + 8 \cdot 1 = 56$$

Su composición centesimal será:

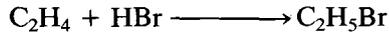
$$\% \text{ C} = \frac{48}{56} \cdot 100 = \boxed{85,71 \% \text{ de C}}$$

$$\% \text{ H} = \frac{8}{56} \cdot 100 = \boxed{14,28 \% \text{ de H}}$$

d) Como en cada molécula del hidrocarburo existe doble número de átomos de hidrógeno que de carbono, se trata de un **hidrocarburo etilénico**.

19.22. Disponemos de  $60 \text{ cm}^3$ , en condiciones normales, de una mezcla de metano y eteno, capaz de adicionar todo el bromuro de hidrógeno contenido en  $8 \text{ cm}^3$  de disolución  $0,15 \text{ N}$  de ácido bromhídrico. Determinar el porcentaje, en volumen, de metano en la mezcla.

**Solución:** El eteno adiciona bromuro de hidrógeno, de acuerdo con la ecuación:



El volumen de eteno existente en la mezcla será:

$$\begin{aligned} V_{\text{C}_2\text{H}_4} &= 8 \text{ cm}^3 \text{ disolución HBr} \cdot \frac{1 \text{ l disolución HBr}}{1\,000 \text{ cm}^3 \text{ disolución HBr}} \cdot \\ &\cdot \frac{0,15 \text{ eq-g HBr}}{1 \text{ l disolución HBr}} \cdot \frac{1 \text{ mol HBr}}{1 \text{ eq-g HBr}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_4}{1 \text{ mol HBr}} \cdot \\ &\cdot \frac{22,414 \text{ l C}_2\text{H}_4 \text{ (c. n.)}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_4} \cdot \frac{1\,000 \text{ cm}^3 \text{ C}_2\text{H}_4 \text{ (c. n.)}}{1 \text{ l C}_2\text{H}_4 \text{ (c. n.)}} = 26,9 \text{ cm}^3 \text{ C}_2\text{H}_4 \text{ (c. n.)} \end{aligned}$$

y el de metano:

$$V_{\text{CH}_4} = 60 \text{ cm}^3 - 26,9 \text{ cm}^3 = 33,1 \text{ cm}^3 \text{ de CH}_4 \text{ (c. n.)}$$

Por tanto, el porcentaje, en volumen, de metano en la mezcla es:

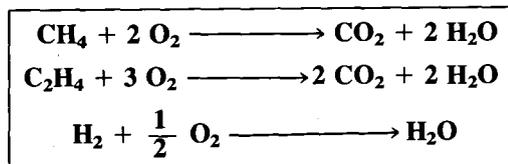
$$\% \text{ CH}_4 = \frac{33,1 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4}{60 \text{ cm}^3 \text{ mezcla}} \cdot 100 = \boxed{55,2 \% \text{ de CH}_4}$$

19.23. Tenemos en el interior de un eudiómetro  $50 \text{ cm}^3$  de una mezcla de metano, eteno e hidrógeno, a la que se han añadido  $110 \text{ cm}^3$  de oxígeno. Tras saltar la chispa para que se produzcan las correspondientes reacciones de combustión y enfriar, con objeto de condensar el vapor de agua formado, quedan  $72 \text{ cm}^3$  de gas residual, medidos en las mismas condiciones primitivas.  $42 \text{ cm}^3$  de dicho gas residual son absorbibles por la potasa y el resto por fósforo.

- Escribir las reacciones de combustión que tienen lugar en el interior del eudiómetro.
- Hallar la composición porcentual, en volumen, de la mezcla inicial.

**Solución:**

- Las ecuaciones de combustión son las siguientes:



- b) Designemos por  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , respectivamente, los volúmenes (en  $\text{cm}^3$ ) de metano, eteno e hidrógeno en la mezcla gaseosa inicial. Tenemos, en primer lugar, que:

$$x + y + z = 50 \text{ cm}^3 \quad [1]$$

Dado que se forman  $42 \text{ cm}^3$  de  $\text{CO}_2$ , que es el gas absorbible por la potasa, teniendo en cuenta las ecuaciones de combustión, resulta:

$$x + 2y = 42 \text{ cm}^3 \quad [2]$$

Se puede comprobar, por último, que ya que al comienzo se añadieron  $110 \text{ cm}^3$  de oxígeno y al final se tienen  $30 \text{ cm}^3$  que no reaccionaron, intervinieron en la combustión  $80 \text{ cm}^3$  de oxígeno, por lo que, de acuerdo con las ecuaciones de combustión ya citadas, tenemos:

$$2x + 3y + \frac{z}{2} = 80 \text{ cm}^3 \quad [3]$$

La resolución de este sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas conduce a:

$$x = 10 \text{ cm}^3 \text{ de } \text{CH}_4; \quad y = 16 \text{ cm}^3 \text{ de } \text{C}_2\text{H}_4; \quad z = 24 \text{ cm}^3 \text{ de } \text{H}_2$$

Por consiguiente, la composición porcentual de la mezcla, en volumen, será:

$$\% \text{ CH}_4 = \frac{10 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4}{50 \text{ cm}^3 \text{ mezcla}} \cdot 100 = \boxed{20 \% \text{ de CH}_4}$$

$$\% \text{ C}_2\text{H}_4 = \frac{16 \text{ cm}^3 \text{ C}_2\text{H}_4}{50 \text{ cm}^3 \text{ mezcla}} \cdot 100 = \boxed{32 \% \text{ de C}_2\text{H}_4}$$

$$\% \text{ H}_2 = \frac{24 \text{ cm}^3 \text{ H}_2}{50 \text{ cm}^3 \text{ mezcla}} \cdot 100 = \boxed{48 \% \text{ de H}_2}$$

- 19.24. (\*) *Deshidratando alcohol etílico se obtiene eteno. ¿Qué volumen de eteno obtendremos, medido en condiciones normales, a partir de 100 gramos de etanol del 95 % de pureza?*

**Solución:** El alcohol etílico se deshidrata de acuerdo con la ecuación:

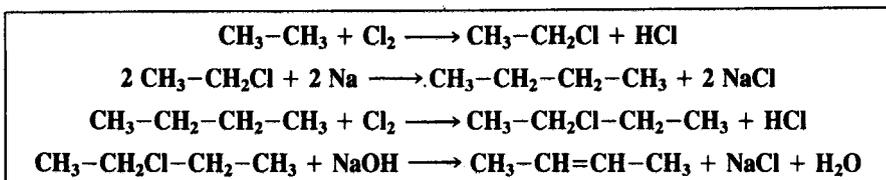


Por tanto:

$$\begin{aligned} 100 \text{ g etanol} \cdot \frac{95 \text{ g CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}{100 \text{ g etanol}} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}{46 \text{ g CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} \cdot \\ \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_2=\text{CH}_2}{1 \text{ mol CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} \cdot \frac{22,4 \text{ l CH}_2=\text{CH}_2 \text{ (c. n.)}}{1 \text{ mol CH}_2=\text{CH}_2} = \\ = \boxed{46,3 \text{ litros de CH}_2=\text{CH}_2 \text{ (c. n.)}} \end{aligned}$$

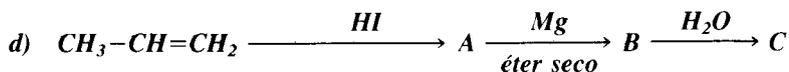
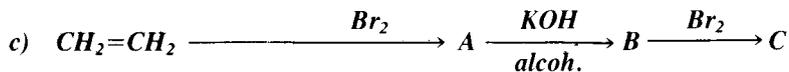
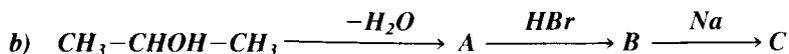
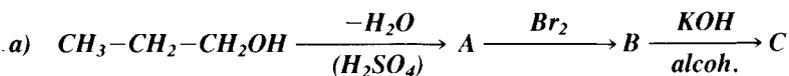
19.25. Se quiere obtener 2-buteno y se dispone de cloro, etano, sodio e hidróxido de sodio en disolución alcohólica. Escribir las sucesivas reacciones que sirven para lograrlo.

Solución:

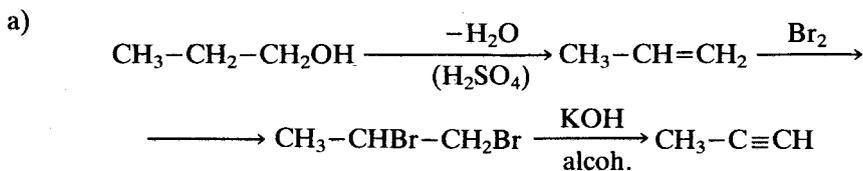


Lógicamente, ya que algunas de estas reacciones transcurren según el mecanismo de radicales libres, los rendimientos nunca serán del 100 %.

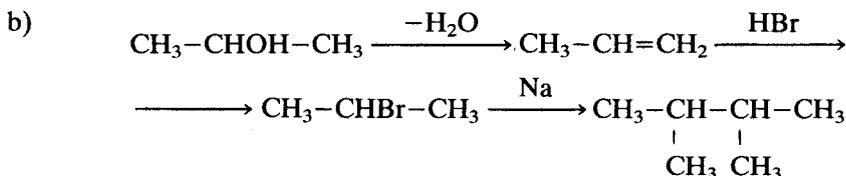
19.26. Identificar el producto final C en cada una de las siguientes secuencias de reacciones:



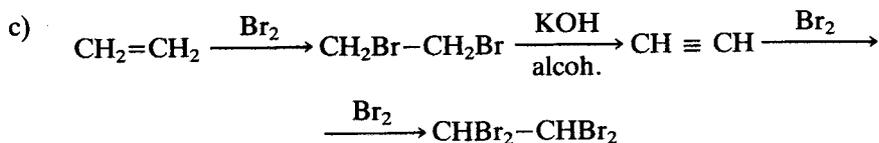
Solución:



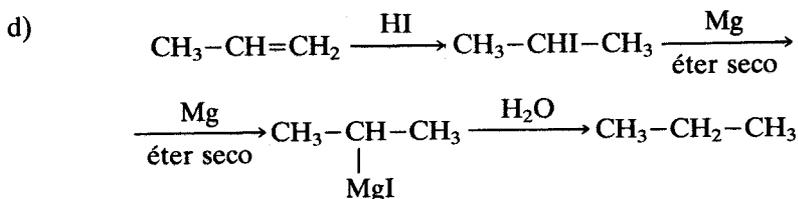
C :  $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$  : propino



C :  $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$  : 2,3-dimetilbutano



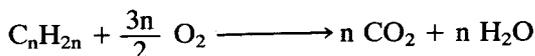
C :  $\text{CHBr}_2-\text{CHBr}_2$  : 1,1,2,2-tetrabromoetano



C :  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  : propano

19.27. Un frasco que contiene un gas comprimido ha perdido su etiqueta, por lo que no se sabe si es eteno o propeno. Para arder  $18 \text{ cm}^3$  de dicho gas se requieren  $81 \text{ cm}^3$  de oxígeno, medidos en las mismas condiciones. ¿De qué gas se trata?

**Solución:** Sea  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  la fórmula del hidrocarburo desconocido, del que se sabe que es un alqueno. La ecuación representativa de su reacción de combustión con el oxígeno es:



De acuerdo con los datos del problema, tenemos:

$$18 \text{ cm}^3 \text{ C}_n\text{H}_{2n} \cdot \frac{\frac{3n}{2} \text{ cm}^3 \text{ O}_2}{1 \text{ cm}^3 \text{ C}_n\text{H}_{2n}} = 81 \text{ cm}^3 \text{ de O}_2$$

de donde:  $n = 3$ .

Por tanto, el hidrocarburo gaseoso en cuestión es el:

$\text{C}_3\text{H}_6$  : propeno

19.28. Calcular la cantidad de etanol que se necesita para obtener 50 litros de eteno, medidos a  $25^\circ\text{C}$  y  $710 \text{ mm}$  de Hg, suponiendo que el rendimiento de la reacción sea del 70 %.

**Solución:** La obtención de eteno a partir del etanol tiene lugar según la ecuación:



El número de moles de eteno que queremos obtener es:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{710 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} \cdot 50 \text{ l}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K}} =$$

$$= \boxed{1,9115 \text{ moles de } C_2H_4}$$

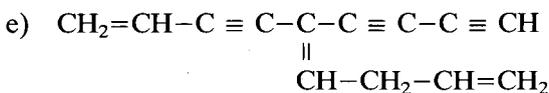
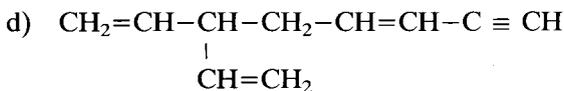
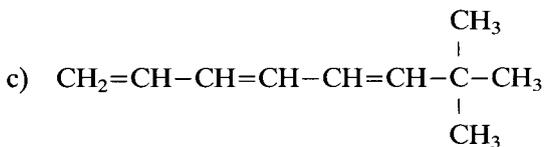
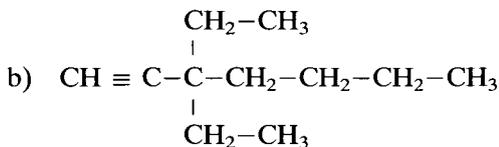
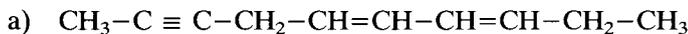
La cantidad de etanol que se necesita será:

$$1,9115 \text{ moles } C_2H_4 \cdot \frac{1 \text{ mol } CH_3-CH_2OH}{1 \text{ mol } C_2H_4} \cdot \frac{100}{70} \cdot \frac{46 \text{ g } CH_3-CH_2OH}{1 \text{ mol } CH_3-CH_2OH} = \boxed{125,6 \text{ gramos de etanol}}$$

19.29. Escribir las fórmulas de los siguientes hidrocarburos no saturados:

- 5,7-decadien-2-ino;
- 3,3-dietil-1-heptino;
- 7,7-dimetil-1,3,5-octatrieno;
- 6-etenil-3,7-octadien-1-ino;
- 5-(1,3-butadienil)-1,5,8-nonatrien-3-ino.

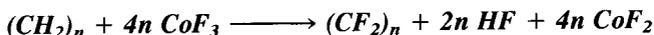
Solución:



19.30. Razonar por qué los hidrocarburos no saturados forman compuestos de adición y no de sustitución.

**Solución:** El enlace o los enlaces  $\pi$  existentes en los hidrocarburos no saturados actúan como dadores de electrones. Por ello, estos hidrocarburos experimentan preferentemente reacciones de adición con agentes electrofílicos, rompiéndose el enlace  $\pi$  y formándose nuevos enlaces  $\sigma$ .

19.31. *Fluorando el polietileno se obtienen polímeros fluorocarbonados:*



*pudiendo regenerarse el trifluoruro de cobalto mediante la reacción:*



- a) ¿Cuántos gramos de flúor se consumen por gramo de  $(CF_2)_n$  formado, en el supuesto de que el HF obtenido en la primera reacción no se pueda utilizar de nuevo?
- b) Ídem, en el caso de que el HF se electrolice para obtener flúor y éste se emplee en regenerar el  $CoF_3$ .

**Solución:**

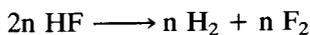
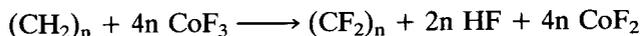
- a) Multiplicando la segunda ecuación por  $2n$  y sumándola con la primera, tenemos:



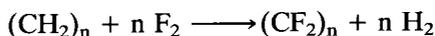
Por lo tanto:

$$1 \text{ g } (CF_2)_n \cdot \frac{1 \text{ mol } (CF_2)_n}{50n \text{ g } (CF_2)_n} \cdot \frac{2n \text{ moles } F_2}{1 \text{ mol } (CF_2)_n} \cdot \frac{38 \text{ g } F_2}{1 \text{ mol } F_2} = \boxed{1,52 \text{ g } F_2}$$

- b) En este caso las reacciones sucesivas que tienen lugar son:



y la reacción global:



Por consiguiente:

$$1 \text{ g } (CF_2)_n \cdot \frac{1 \text{ mol } (CF_2)_n}{50n \text{ g } (CF_2)_n} \cdot \frac{n \text{ moles } F_2}{1 \text{ mol } (CF_2)_n} \cdot \frac{38 \text{ g } F_2}{1 \text{ mol } F_2} = \boxed{0,76 \text{ g } F_2}$$

19.32. *Los compuestos obtenidos por adición de bromuro de hidrógeno al 1-buteno y al 2-buteno ¿son iguales o diferentes? Aplicar la regla de Markownikoff.*

**Solución:** La adición de bromuro de hidrógeno al 1-buteno da principalmente 2-bromobutano y muy poco 1-bromobutano:



Si se emplea 2-buteno, el producto obtenido también es 2-bromobutano:



**Los dos compuestos de adición son iguales.**

19.33. *Del compuesto 2-buteno son ciertas todas las afirmaciones, menos una. Citar cuál:*

- a) *Puede adicionar 1 mol de bromo por cada mol de 2-bromobuteno.*
- b) *Presenta isómeros ópticos.*
- c) *Presenta isómeros geométricos.*
- d) *Es combustible.*

**Solución:**

**Es falsa la afirmación b), puesto que el 2-buteno no presenta isómeros ópticos, ya que carece de átomos de carbono asimétricos.**

19.34. *Al hidrogenar por completo 0,82 gramos de un hidrocarburo acetilénico se obtienen 0,902 gramos del hidrocarburo saturado correspondiente. ¿Cuál es la fórmula del hidrocarburo acetilénico?*

**Solución:** La reacción de hidrogenación del hidrocarburo será:



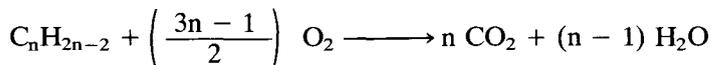
Por consiguiente:

$$0,82 \text{ g C}_n\text{H}_{2n-2} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_n\text{H}_{2n-2}}{(14n - 2) \text{ g C}_n\text{H}_{2n-2}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_n\text{H}_{2n+2}}{1 \text{ mol C}_n\text{H}_{2n-2}} \cdot \frac{(14n + 2) \text{ g C}_n\text{H}_{2n+2}}{1 \text{ mol C}_n\text{H}_{2n+2}} = 0,902 \text{ g C}_n\text{H}_{2n+2}$$

Resolviendo esta ecuación se obtiene  $n = 3$ . Por tanto, el hidrocarburo acetilénico es el **propino** :  $\text{CH}_3-\text{C} \equiv \text{CH}$ .

19.35. *Determinar la fórmula y el nombre IUPAC de un hidrocarburo gaseoso de tipo acetilénico, tal que 8 litros de él, medidos en condiciones normales, originan por combustión 12,85 gramos de agua.*

**Solución:** La fórmula general de todos los hidrocarburos acetilénicos es  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  y arden según la ecuación:



De acuerdo con los datos del enunciado del problema, tenemos:

$$8 \text{ l C}_n\text{H}_{2n-2} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_n\text{H}_{2n-2}}{22,4 \text{ l C}_n\text{H}_{2n-2} \text{ (c. n.)}} \cdot \frac{(n - 1) \text{ moles H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_n\text{H}_{2n-2}}$$

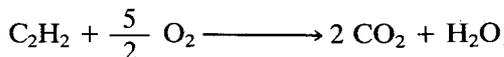
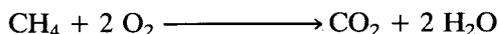
$$\cdot \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = 12,8 \text{ gramos de H}_2\text{O}$$

La resolución de esta ecuación conduce a  $n = 3$ . Por tanto, el hidrocarburo en cuestión es el  $\text{C}_3\text{H}_4$ . Se trata del:



19.36.  $50 \text{ cm}^3$  de una mezcla de metano y acetileno originan, por combustión completa,  $76 \text{ cm}^3$  de gases absorbibles por la potasa, medidos en las mismas condiciones iniciales. Calcular la composición porcentual de la mezcla en volumen y en peso.

**Solución:** Las ecuaciones de combustión de los dos hidrocarburos son las siguientes:



Si designamos por  $x$  e  $y$ , respectivamente, los volúmenes (en  $\text{cm}^3$ ) de metano y acetileno en la mezcla gaseosa, tenemos que:

$$x + y = 50 \text{ cm}^3 \quad [1]$$

Como se forman  $76 \text{ cm}^3$  de dióxido de carbono (absorbible por la potasa), teniendo en cuenta las ecuaciones de combustión, resulta:

$$x + 2y = 76 \text{ cm}^3 \quad [2]$$

Resolviendo el sistema formado por las ecuaciones [1] y [2], obtenemos:

$$x = 24 \text{ cm}^3 \text{ de CH}_4; y = 26 \text{ cm}^3 \text{ de C}_2\text{H}_2$$

Por tanto, la composición porcentual de la mezcla en volumen es:

$$\% \text{ CH}_4 = \frac{24 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4}{50 \text{ cm}^3 \text{ mezcla}} \cdot 100 = \boxed{48 \% \text{ de CH}_4}$$

$$\% \text{ C}_2\text{H}_2 = \frac{26 \text{ cm}^3 \text{ C}_2\text{H}_2}{50 \text{ cm}^3 \text{ mezcla}} \cdot 100 = \boxed{52 \% \text{ de C}_2\text{H}_2}$$

y la composición porcentual en peso:

$$\% \text{ CH}_4 = \frac{24 \cdot 16 \text{ g CH}_4}{(24 \cdot 16 + 26 \cdot 26) \text{ g mezcla}} \cdot 100 = \boxed{36,23 \% \text{ de CH}_4}$$

$$\% \text{ C}_2\text{H}_2 = \frac{26 \cdot 26 \text{ g C}_2\text{H}_2}{(24 \cdot 16 + 26 \cdot 26) \text{ g mezcla}} \cdot 100 = \boxed{63,77 \% \text{ de C}_2\text{H}_2}$$

- 19.37. 8 gramos de una mezcla de metano y acetileno originan, por combustión completa, 25,3 gramos de dióxido de carbono. Calcular la composición porcentual de la mezcla en peso y en volumen.

**Solución:** Las ecuaciones de combustión del metano y del acetileno son:



Si en los 8 gramos de la mezcla hay x gramos de metano e y gramos de acetileno, podemos calcular fácilmente la masa de dióxido de carbono producida en la combustión de cada uno de los dos gases:

$$\begin{aligned} x \text{ g CH}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_4}{16 \text{ g CH}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol CH}_4} \cdot \frac{44 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} &= \\ &= \frac{44}{16} x \text{ gramos de CO}_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} y \text{ g C}_2\text{H}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_2}{26 \text{ g C}_2\text{H}_2} \cdot \frac{2 \text{ moles CO}_2}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_2} \cdot \frac{44 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} &= \\ &= \frac{44}{13} y \text{ gramos de CO}_2 \end{aligned}$$

Teniendo esto en cuenta, estableceremos el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\left. \begin{aligned} x + y &= 8 \text{ g} \\ \frac{44}{16} x + \frac{44}{13} y &= 25,3 \text{ g} \end{aligned} \right\}$$

que, resuelto, nos da:  $x = 2,8 \text{ g CH}_4$ ;  $y = 5,2 \text{ g C}_2\text{H}_2$ .

La composición porcentual de la mezcla, en peso, es:

$$\% \text{ CH}_4 = \frac{2,8 \text{ g CH}_4}{8 \text{ g mezcla}} \cdot 100 = \boxed{35 \% \text{ de CH}_4}$$

$$\% \text{ C}_2\text{H}_2 = \frac{5,2 \text{ g C}_2\text{H}_2}{8 \text{ g mezcla}} \cdot 100 = \boxed{65 \% \text{ de C}_2\text{H}_2}$$

Hallemos, ahora, la composición porcentual en volumen:

$$\begin{aligned} \% \text{ CH}_4 &= \frac{\frac{2,8}{16} \text{ moles CH}_4}{\frac{2,8}{16} \text{ moles CH}_4 + \frac{5,2}{26} \text{ moles C}_2\text{H}_2} \cdot 100 = \\ &= \boxed{46,67 \% \text{ de CH}_4} \end{aligned}$$

$$\% \text{C}_2\text{H}_2 = \frac{\frac{5,2}{26} \text{ moles C}_2\text{H}_2}{\frac{2,8}{16} \text{ moles CH}_4 + \frac{5,2}{26} \text{ moles C}_2\text{H}_2} \cdot 100 = \boxed{53,33 \% \text{ de C}_2\text{H}_2}$$

- 19.38. a) Queremos obtener una mezcla gaseosa de metano y acetileno cuya densidad respecto al nitrógeno sea igual a  $3/4$ . Para ello hidrolizamos una mezcla de carburos de aluminio y de calcio. ¿Cuál ha de ser la relación molar de ambos carburos en la mezcla?
- b)  $400 \text{ cm}^3$  de la mezcla gaseosa se hidrogenan hasta saturación en presencia de níquel. ¿Qué volumen de oxígeno se necesita para la combustión completa de la nueva mezcla? (Todos los volúmenes gaseosos se suponen medidos en condiciones normales.)

**Solución:**

- a) La masa molecular del nitrógeno es 28 y la aparente de la mezcla:

$$M = \frac{3}{4} \cdot 28 = 21$$

Si designamos por  $x$  e  $y$ , respectivamente, los porcentajes molares de metano y acetileno en la mezcla, tendremos:

$$\left. \begin{array}{l} x + y = 100 \\ x \text{ moles CH}_4 \cdot \frac{16 \text{ g CH}_4}{1 \text{ mol CH}_4} + y \text{ moles C}_2\text{H}_2 \cdot \frac{26 \text{ g C}_2\text{H}_2}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_2} \\ \hline 100 \text{ moles} \end{array} \right\} = 21 \text{ g/mol}$$

Resolviendo el sistema, obtenemos:

$$x = 50 \text{ moles de CH}_4; y = 50 \text{ moles de C}_2\text{H}_2$$

O, lo que es lo mismo, la mezcla gaseosa ha de ser equimolar en metano y acetileno.

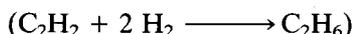
Ambos gases se obtienen mediante las reacciones:



La relación molar de los carburos de aluminio y calcio en la mezcla que hidrolizamos será:

$$\frac{1 \text{ mol CH}_4}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_2} = \frac{1 \text{ mol CH}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol Al}_4\text{C}_3}{3 \text{ moles CH}_4}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol CaC}_2}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_2}} = \boxed{\frac{1 \text{ mol Al}_4\text{C}_3}{3 \text{ moles CaC}_2}}$$

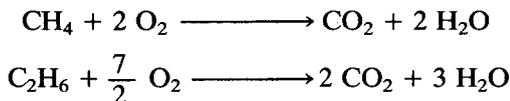
- b) Los  $400 \text{ cm}^3$  de la mezcla gaseosa contienen  $200 \text{ cm}^3$  de metano y  $200 \text{ cm}^3$  de acetileno. Una vez realizada la hidrogenación:



la composición de la mezcla será:

$$\left. \begin{array}{l} 200 \text{ cm}^3 \text{ de CH}_4 \\ 200 \text{ cm}^3 \text{ de C}_2\text{H}_6 \end{array} \right\}$$

La combustión de ambos gases se verifica de acuerdo con las ecuaciones:

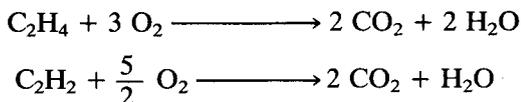


necesitándose, para ello, un volumen de oxígeno, en condiciones normales, de:

$$\begin{aligned} V &= 200 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \cdot \frac{2 \text{ cm}^3 \text{ O}_2}{1 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4} + 200 \text{ cm}^3 \text{ C}_2\text{H}_6 \cdot \frac{7/2 \text{ cm}^3 \text{ O}_2}{1 \text{ cm}^3 \text{ C}_2\text{H}_6} = \\ &= \boxed{1 \ 100 \text{ cm}^3 \text{ de O}_2 \text{ (c. n.)}} \end{aligned}$$

- 19.39. *Se hacen estallar 100 cm<sup>3</sup> de una mezcla de eteno, acetileno y oxígeno. Tras enfriar y volver la mezcla a las condiciones primitivas, queda un volumen de 75 cm<sup>3</sup>, de los que 45 cm<sup>3</sup> son de oxígeno. Hallar la composición porcentual en volumen de la mezcla inicial.*

**Solución:** Las reacciones de combustión que tienen lugar son:



Designemos por  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , respectivamente, los volúmenes de eteno, acetileno y oxígeno contenidos en 100 cm<sup>3</sup> de la mezcla. Resulta:

$$x + y + z = 100 \quad [1]$$

Como se obtienen  $75 \text{ cm}^3 - 45 \text{ cm}^3 = 30 \text{ cm}^3$  de CO<sub>2</sub>, teniendo en cuenta las ecuaciones de combustión podemos escribir:

$$2x + 2y = 30 \quad [2]$$

El volumen de oxígeno consumido en la combustión de los dos hidrocarburos es:  $(z - 45) \text{ cm}^3$ . Por tanto:

$$3x + \frac{5}{2} y = z - 45 \quad [3]$$

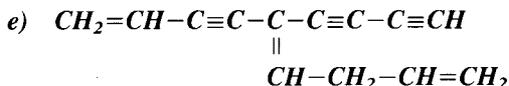
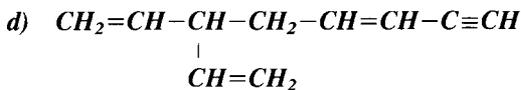
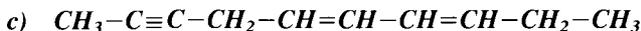
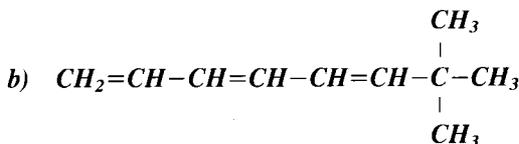
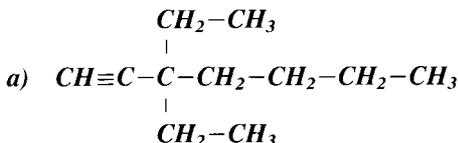
Resolviendo el sistema formado por [1], [2] y [3], se obtiene:

$$x = 5 \text{ cm}^3 \text{ de C}_2\text{H}_4; \quad y = 10 \text{ cm}^3 \text{ de C}_2\text{H}_2; \quad z = 85 \text{ cm}^3 \text{ de O}_2$$

Por consiguiente, la composición porcentual, en volumen, de la mezcla inicial es:

5 % de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; 10 % de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>; 85 % de O<sub>2</sub>

19.40. Nombrar los siguientes hidrocarburos no saturados:

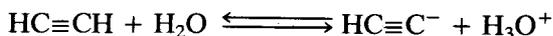


**Solución:**

- a) 3,3-dietil-1-heptino;                      d) 6-etenil-3,7-octadien-1-ino;  
 b) 7,7-dimetil-1,3,5-octatrieno; e) 5-(1,3-butadiinil)-1,5,8-nonatrien-3-ino.  
 c) 5,7-decadien-2-ino;

19.41. ¿Qué concentración de ion acetiluro existe en una disolución acuosa 0,1 M de KOH, que es 10<sup>-5</sup> M en acetileno? (K<sub>a(CH≡CH)</sub> = 10<sup>-20</sup>).

**Solución:** El acetileno en disolución acuosa se disocia de acuerdo con la ecuación:



siendo:

$$K_a = \frac{[\text{HC}\equiv\text{C}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HC}\equiv\text{CH}]}$$

Ya que la disolución es 0,1 M en KOH, [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = 10<sup>-13</sup> M. Además, dado el pequeño valor de K<sub>a</sub>, podemos suponer que [HC≡CH] ≈ 10<sup>-5</sup> M.

En consecuencia:

$$[\text{HC}\equiv\text{C}^-] = K_a \cdot \frac{[\text{HC}\equiv\text{CH}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{-20} \cdot \frac{10^{-5} \text{ M}}{10^{-13} \text{ M}} \approx \boxed{10^{-12} \text{ M}}$$

- 19.42. *Al poner en contacto carburo de calcio con agua se desprende acetileno. ¿Qué peso de este gas se obtendrá a partir de 100 gramos de carburo de calcio? ¿Qué volumen ocupará a 10 °C y 0,5 atm de presión?*

**Solución:** La reacción de obtención del acetileno a partir del carburo de calcio es:



Por consiguiente:

$$100 \text{ g CaC}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol CaC}_2}{64 \text{ g CaC}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_2}{1 \text{ mol CaC}_2} \cdot \frac{26 \text{ g C}_2\text{H}_2}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_2} =$$

$$= \boxed{40,625 \text{ g C}_2\text{H}_2}$$

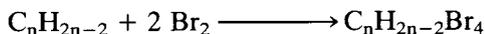
El volumen que ocupa este gas, a 10 °C de temperatura y 0,5 atm de presión, se puede calcular fácilmente por aplicación de la ecuación de Clapeyron:

$$V = \frac{a \cdot R \cdot T}{P \cdot M} = \frac{40,625 \text{ g} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 283 \text{ K}}{0,5 \text{ atm} \cdot 26 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} =$$

$$= \boxed{72,5 \text{ litros de C}_2\text{H}_2}$$

- 19.43. *Determinar el nombre y la fórmula de un hidrocarburo acetilénico tal que al adicionarle bromo hasta saturación, el compuesto resultante contenga un 88,89 % de bromo.*

**Solución:** El hidrocarburo acetilénico,  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ , adiciona bromo hasta saturación, originando  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{Br}_4$ :



La masa molecular del compuesto bromado es:

$$M = n \cdot A_{(\text{C})} + (2n - 2) \cdot A_{(\text{H})} + 4 \cdot A_{(\text{Br})} =$$

$$= 12n + 2n - 2 + 4 \cdot 80 = 14n + 318$$

Calculemos ahora su contenido en bromo, en tanto por ciento:

$$\frac{320}{14n + 318} \cdot 100 = 88,89$$

De esta ecuación resulta  $n = 3$ . Por consiguiente, el hidrocarburo acetíleno será el  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$  : **propino**.

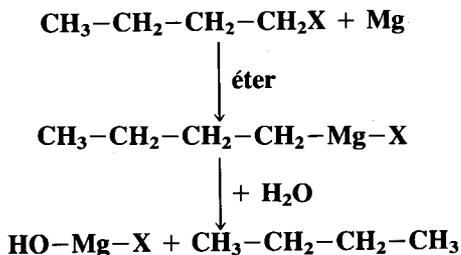
19.44. *Escribir las reacciones necesarias (indicando condiciones y reactivos) para pasar de:*

- a) un halogenuro de alquilo a butano; e) ácido butanodioico a etano;  
 b) bromoetano a 1,2-dibromoetano; f) propino a propanona;  
 c) dimetil-2-buteno a propanona; g) ácido propanoico a etano;  
 d) un dibromocompuesto a propino; h) 2-buteno a ácido acético.

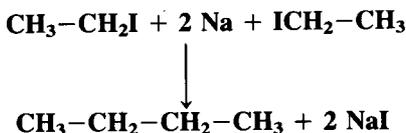
**Solución:**

a)

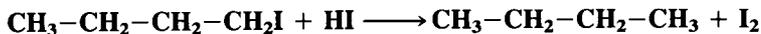
— Por la reacción de Grignard:



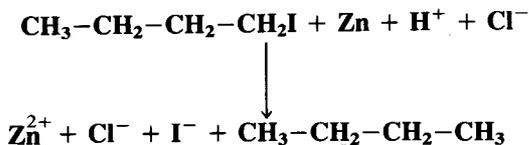
— Por el método de Wurtz:



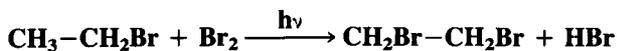
— Por reducción con yoduro de hidrógeno:

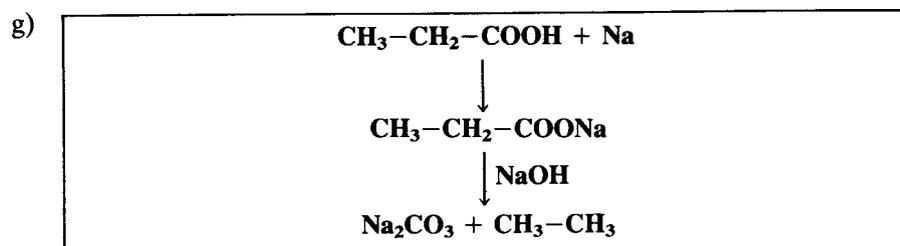
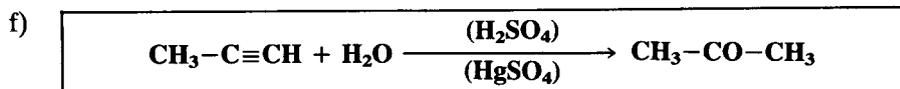
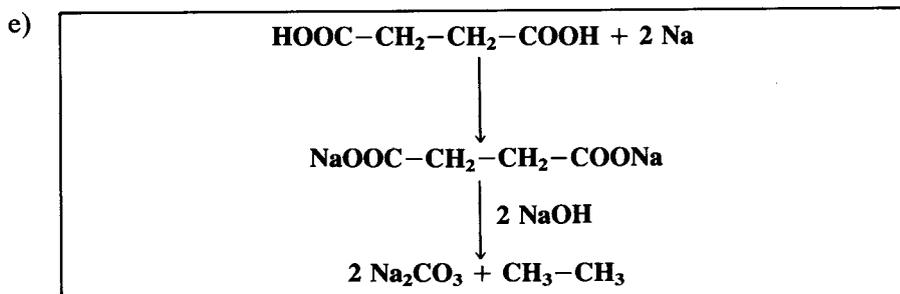
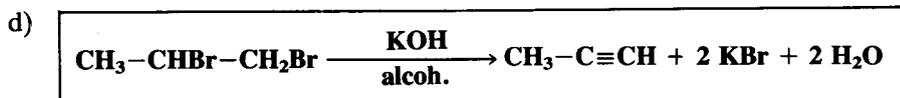
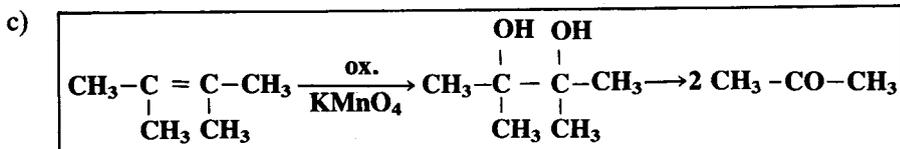


— Por reducción con el par Zn-Cu en presencia de un ácido mineral:



b)





19.45. ¿Qué compuesto es más estable: el ciclopropano o el ciclohexano? ¿Por qué?

**Solución:** Es más estable el **ciclohexano**, ya que sus ángulos de enlace en la estructura alabeada se aproximan al tetraédrico, cosa que no sucede en el ciclopropano.

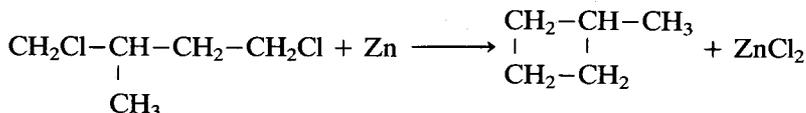
19.46. Puede esperarse que el ciclohexino exista como un compuesto estable? Razonar la respuesta.

**Solución:** El **ciclohexino no es estable**, ya que las tensiones en los enlaces (teóricamente de 120°) originan una gran distorsión con respecto al ángulo

de enlace característico de la hibridación  $sp$  correspondiente a un enlace triple ( $180^\circ$ ).

- 19.47. *¿Cuántos gramos de metilciclobutano pueden obtenerse tratando 150 gramos de 1,4-dicloro-2-metilbutano del 90 % de pureza con un exceso de cinc?*

**Solución:** La reacción que tiene lugar es:



Por tanto:

$$150 \text{ g } 1,4\text{-dicloro-2-metilbutano} \cdot \frac{90 \text{ g } \text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2}{100 \text{ g } 1,4\text{-dicloro-2-metilbutano}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2}{141 \text{ g } \text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{C}_5\text{H}_{10}}{1 \text{ mol } \text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2} \cdot \frac{70 \text{ g } \text{C}_5\text{H}_{10}}{1 \text{ mol } \text{C}_5\text{H}_{10}} =$$

$$= \boxed{67,02 \text{ gramos de metilciclobutano}}$$

- 19.48. (\*) *Un compuesto orgánico contiene carbono e hidrógeno. Una muestra de 5 gramos se vaporizó, ocupando un volumen de 1 575 cm<sup>3</sup> a 760 mm de Hg de presión y 27 °C de temperatura. El análisis cuantitativo de una muestra similar indicó que contenía 4,616 gramos de carbono y 0,384 gramos de hidrógeno. ¿De qué compuesto se trata?*

**Solución:** La masa molecular del compuesto se calcula aplicando la ecuación de Clapeyron:

$$M = \frac{a \cdot R \cdot T}{P \cdot V} = \frac{5 \text{ g} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K}}{760 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} \cdot 1,575 \text{ l}} = \boxed{78 \text{ g/mol} = 78}$$

La composición centesimal de la sustancia es:

$$\% \text{ C} = \frac{4,616 \text{ g de C}}{5,000 \text{ g compuesto}} \cdot 100 = 92,32 \% \text{ de C}$$

$$\% \text{ H} = \frac{0,384 \text{ g de H}}{5,000 \text{ g compuesto}} \cdot 100 = 7,68 \% \text{ de H}$$

Por tanto:

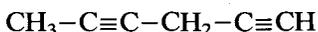
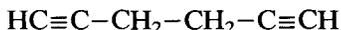
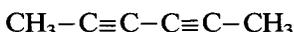
$$\text{Número de átomos de C} = \frac{92,32 \cdot 78}{12 \cdot 100} = 6$$

$$\text{Número de átomos de H} = \frac{7,68 \cdot 78}{1 \cdot 100} = 6$$

El compuesto es el  $\text{C}_6\text{H}_6$  : benceno.

19.49. *Explicar brevemente las razones que llevaron a suponer que el benceno no debe tener una estructura de cadena abierta.*

**Solución:** El benceno es un hidrocarburo de fórmula molecular  $C_6H_6$ . En principio se pensó que podría tratarse de un derivado del hexano en el que existieran dobles y/o triples enlaces, y que podría tener una estructura de cadena abierta como las siguientes:



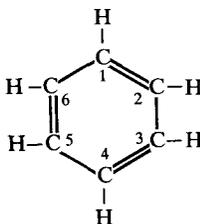
Sin embargo, se desechó esta idea porque:

- Los 6 átomos de carbono son equivalentes.
- Origina con facilidad derivados de sustitución y con más dificultad derivados de adición; lo que no sucedería si existieran dobles o triples enlaces.
- En los derivados disustituídos solamente se obtienen 3 isómeros diferentes, lo que no ocurriría si la cadena fuese abierta.
- La distancia entre los átomos de carbono no corresponde a la distancia entre carbonos en un enlace sencillo, ni en uno doble, ni en uno triple.

19.50. *¿Cómo se explica la estructura química del benceno? ¿Por qué se dice que dicha estructura es resonante?*

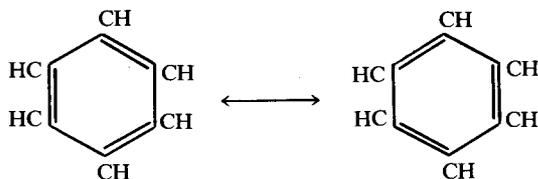
**Solución:** Para explicar el comportamiento del benceno se tuvo que suponer que su única estructura posible es la de un **anillo hexagonal con un carbono y un hidrógeno en cada vértice**, de modo que los seis carbonos estén equidistantes y sean equivalentes.

Con objeto de satisfacer la tetravalencia del carbono, el químico alemán August Friedrich Kekulé von Stradonitz (1829-1896) propuso en 1865 la siguiente estructura:

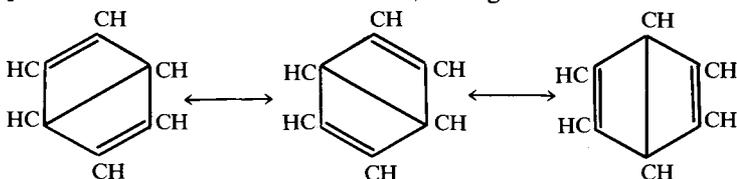


con dobles enlaces alternados que conferirían a la molécula una gran estabilidad. No obstante, estos dobles enlaces debían ofrecer características particulares y distintas a las de los dobles enlaces existentes en los hidrocarburos alifáticos, puesto que el benceno origina con dificultad compuestos de adición.

Por otra parte, el hecho de que todas las distancias C–C sean iguales y que los derivados disustituídos en los carbonos 1,2 y 1,6 (posiciones **orto**) sean idénticos, así como los 1,3 y 1,5 (posiciones **meta**), obligó a Kekulé a suponer que los dobles enlaces están en continua oscilación; esto es:



Estudios posteriores llevados a cabo en 1867 por el escocés James Dewar (1842-1923) ofrecieron nuevas estructuras para el benceno, admitiéndose como posibles, además de las de Kekulé, las siguientes:



Por tanto, el benceno se puede considerar como un sistema resonante entre estas cinco estructuras, si bien las formas propuestas por Kekulé son las que ejercen una mayor influencia. Ninguna de ellas representa al benceno tal como existe realmente, sino que es la superposición de las cinco quienes nos da una idea correcta acerca de su estructura.

**19.51.** *¿Cómo se explican la estructura y propiedades del benceno de acuerdo con la teoría de orbitales moleculares?*

**Solución:** El modelo de orbitales moleculares ofrece una mejor explicación a la estructura y propiedades de la molécula del benceno: por una parte, la estabilidad de este compuesto se deriva de la existencia de **enlaces sigma** entre los carbonos del anillo y entre los carbonos e hidrógenos; por otra parte, la presencia de electrones causantes de **enlaces pi** confiere a la molécula de benceno su escasa capacidad para formar compuestos de adición.

De esta forma, cada átomo de carbono del anillo bencénico forma **tres enlaces sigma**, para los que utiliza tres orbitales híbridos  $sp^2$  distribuidos en un plano y formando entre sí ángulos de  $120^\circ$ .

A cada átomo de carbono le queda un orbital **p** que no interviene en la hibridación. Estos orbitales, perpendiculares al plano de los orbitales híbridos  $sp^2$  y paralelos entre sí, originan una concentración electrónica por encima y por debajo del plano en que se encuentran los núcleos atómicos (fig. 19.1).

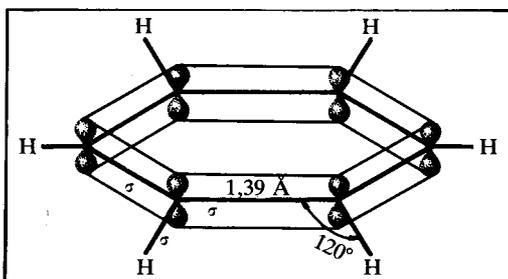
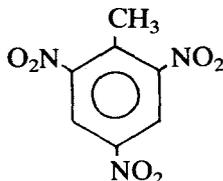


Fig. 19.1

19.52. El 2,4,6-trinitrotolueno es una sustancia muy explosiva. Escribir su fórmula empírica y calcular su composición centesimal.

**Solución:** La fórmula empírica del 2,4,6-trinitrotolueno:



es  $C_7H_5N_3O_6$ , que coincide con su fórmula molecular.

Como su masa molecular es:

$$M = 7 \cdot A_{(C)} + 5 \cdot A_{(H)} + 3 \cdot A_{(N)} + 6 \cdot A_{(O)} =$$

$$= 7 \cdot 12 + 5 \cdot 1 + 3 \cdot 14 + 6 \cdot 16 = 227$$

la composición centesimal será:

$$\% C = \frac{7 \cdot 12}{227} \cdot 100 = \boxed{37,0 \% \text{ de C}}; \% N = \frac{3 \cdot 14}{227} \cdot 100 = \boxed{18,5 \% \text{ de N}}$$

$$\% H = \frac{5 \cdot 1}{227} \cdot 100 = \boxed{2,2 \% \text{ de H}}; \% O = \frac{6 \cdot 16}{227} \cdot 100 = \boxed{42,3 \% \text{ de O}}$$

19.53. La densidad de vapor con respecto al aire de un compuesto orgánico, A, es 2,7. Al arder 0,234 gramos de dicho compuesto se originaron 0,792 gramos de dióxido de carbono y 0,162 gramos de agua.

- ¿Cuál es la masa molecular de A?
- ¿Cuál es su fórmula molecular?
- Sabiendo que el calor de combustión de A es 789 kcal/mol, ¿qué masa de dicho compuesto es necesario quemar para conseguir el funcionamiento durante 2 horas de un motor de 10 CV cuyo rendimiento es del 45 %?

**Solución:**

- a) La masa molecular de A es:

$$M = 2,7 \cdot 28,96 = \boxed{78,192}$$

- b) Los porcentajes de carbono e hidrógeno en el compuesto son:

$$\% C = \frac{0,792 \text{ g CO}_2}{0,234 \text{ g A}} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44,009 \text{ g CO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot$$

$$\cdot \frac{12,011 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} \cdot 100 = 92,37 \% \text{ de C}$$

$$\% H = \frac{0,162 \text{ g H}_2\text{O}}{0,234 \text{ g A}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18,015 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2 \text{ moles H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \cdot$$

$$\cdot \frac{1,008 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} \cdot 100 = 7,75 \% \text{ de H}$$

Por consiguiente:

$$\text{Número de átomos de C} = \frac{92,37 \cdot 78,192}{12,011 \cdot 100} = 6,013 \approx 6$$

$$\text{Número de átomos de H} = \frac{7,75 \cdot 78,192}{1,008 \cdot 100} = 6,012 \approx 6$$

La fórmula molecular de A es  $C_6H_6$ .

c)

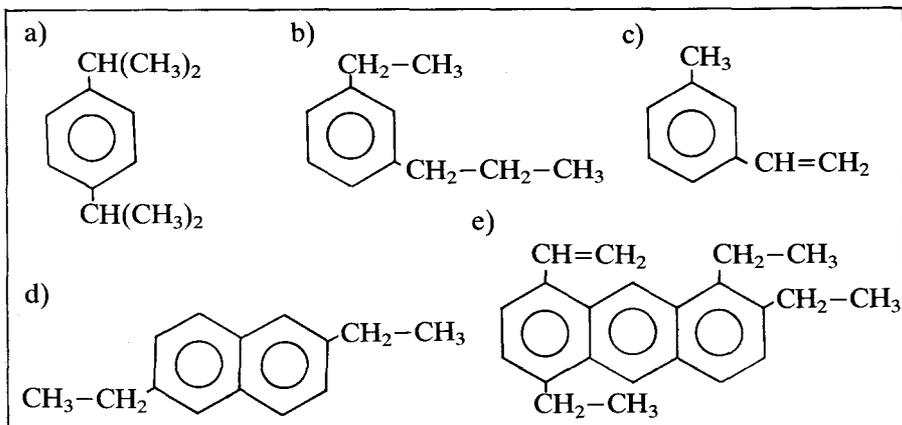
$$10 \text{ CV} \cdot \frac{735 \text{ W}}{1 \text{ CV}} \cdot 2 \text{ h} \cdot \frac{3 \text{ 600 s}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{1 \text{ J}}{1 \text{ W} \cdot \text{s}} \cdot \frac{1 \text{ cal}}{4,18 \text{ J}} \cdot \frac{1 \text{ kcal}}{1 \text{ 000 cal}} \cdot \frac{100}{45} \cdot \frac{1 \text{ mol A}}{789 \text{ kcal}} \cdot \frac{78,192 \text{ g A}}{1 \text{ mol A}} \cdot \frac{1 \text{ kg A}}{1 \text{ 000 g A}} =$$

$$= \boxed{2,8 \text{ kg de A}}$$

19.54. Escribir las fórmulas de los siguientes hidrocarburos aromáticos:

- a) *p*-diisopropilbenceno;                      d) 2,6-dietilnaftaleno;  
 b) 1-etil-3-propilbenceno;                    e) 1,2,5-trietil-8-vinilantraceno.  
 c) 3-eteniltolueno;

Solución:



19.55. Establecer las diferencias existentes entre insaturación y aromaticidad.

**Solución:** La principal diferencia existente entre insaturación y aromaticidad es que los compuestos aromáticos, al contrario que los insaturados, son muy resistentes a la formación de productos de adición con hidrógeno, halógenos o haluros de hidrógeno.

Otras características comunes a los compuestos aromáticos son las siguientes:

- Estabilidad de su núcleo.
- Facilidad de formación.
- Capacidad de experimentar reacciones de sustitución electrofílica.
- Estabilidad de los enoles.
- Estabilidad de los haluros.

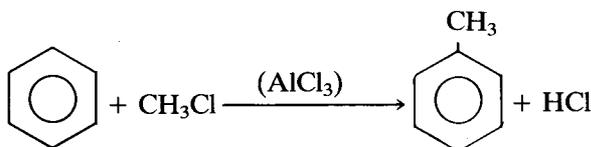
19.56. ¿Son aromáticos aquellos compuestos que poseen dobles enlaces conjugados?

**Solución:** Los compuestos con dobles enlaces conjugados, como, por ejemplo, el 1,3-butadieno, no son aromáticos, pues experimentan con facilidad reacciones de adición.

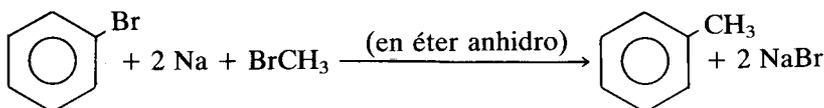
19.57. Explicar la obtención del tolueno por los métodos de Friedel-Crafts y Fittig.

**Solución:**

- **Método de Friedel-Crafts:** Tratando el benceno con cloruro de metilo en presencia de cloruro de aluminio anhidro como catalizador:



- **Método de Fittig:** Tratando bromobenceno con bromuro de metilo en presencia de sodio:



19.58. (\*) Los compuestos orgánicos que contienen dobles y triples enlaces se caracterizan generalmente por dar reacciones de adición.

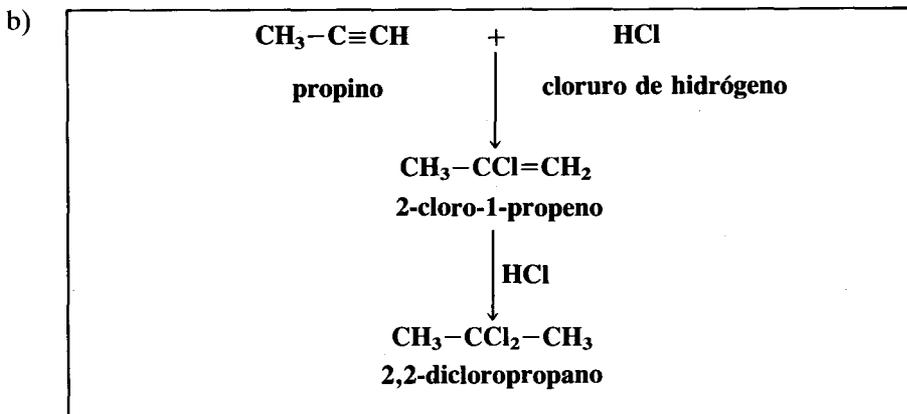
- a) Escribir una reacción de adición a un alqueno.
- b) Escribir una reacción de adición a un alquino.
- c) El benceno, que posee formalmente tres dobles enlaces, no experimenta, sin embargo, reacciones de adición con facilidad. ¿Qué clase de reacción es típica del benceno? Escribir una y justificar este comportamiento diferencial respecto a los alquenos.

*Nota:* En a) y b) los compuestos adicionados deben ser distintos. Nombrar todos los compuestos que se escriban.

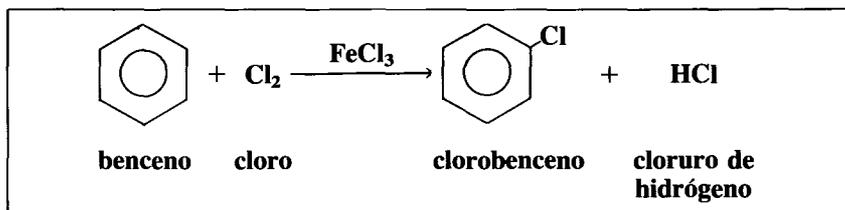
**Solución:**

a)





- c) Las reacciones más típicas del benceno son las de **sustitución electrofílica**. Ejemplo:

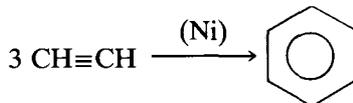


De esta forma el núcleo de benceno conserva su estructura aromática, lo que confiere a los compuestos obtenidos una elevada estabilidad.

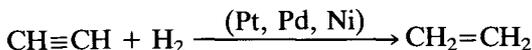
- 19.59. *Partiendo del acetileno como única sustancia orgánica, ¿cómo se podrá obtener etilbenceno?*

**Solución:**

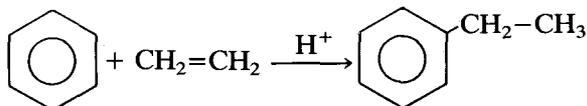
- Calentando acetileno al rojo en presencia de níquel finamente dividido, se polimeriza formando benceno:



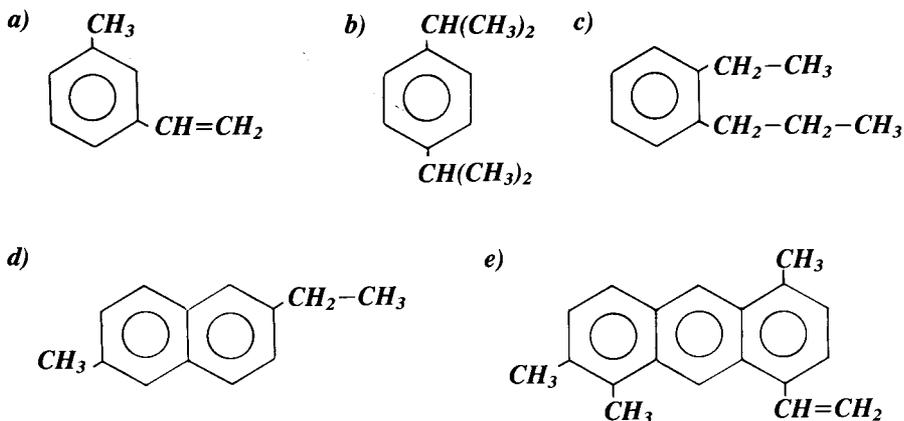
- Hidrogenando acetileno en presencia de platino, paladio o níquel como catalizadores, se obtiene etileno:



- La reacción entre el benceno y el etileno, utilizando como catalizadores ácido sulfúrico concentrado, ácido fluorhídrico, ácido fosfórico, etc. (alquilación de Friedel-Crafts), da lugar a etilbenceno:



19.60. Nombrar los siguientes hidrocarburos aromáticos:



**Solución:**

- 3-eteniltolueno; m-metilvinilbenceno; 1,3-metilvinilbenceno;
- p-diisopropilbenceno; 1,4-diisopropilbenceno;
- 1-etil-3-propilbenceno; m-etilpropilbenceno;
- 2-etil-6-metilnaftaleno;
- 1,2,5-trimetil-8-vinilantraceno.

19.61. Identificar, dando su fórmula y nombre IUPAC, los compuestos A, B, C, D, E, F, G, H e I siguientes:

- $C_2H_4Br_2$  (A), formado por adición de HBr al acetileno;
- $C_3H_7Br$  (B), formado por adición de HBr al  $C_3H_6$  (C);
- $C_4H_6$  (D), que se oxida a dos moles de  $C_2H_4O_2$  (E);
- $C_3H_6Br_2$  (F), formado por adición de  $Br_2$  a (C);
- $C_3H_6Br_2$  (G), formado por adición de HBr al  $C_3H_4$  (H);
- $C_8H_{10}$  (I), que se oxida a un ácido monocarboxílico;
- $C_8H_{10}$  (J), que da por oxidación un ácido p-dicarboxílico.

**Solución:**

- a) Como  $CH \equiv CH + 2 HBr \longrightarrow CH_3-CHBr_2$  :

(A):  $CH_3-CHBr_2$  : 1,1-dibromoetano

b)

(C):  $CH_3-CH=CH_2$  : propeno

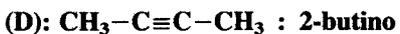
Como  $CH_3-CH=CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3-CHBr-CH_3$ :

(B):  $CH_3-CHBr-CH_3$  : 2-bromopropano

c)



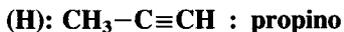
(D) es un butino. Como por oxidación origina dos moléculas iguales de ácido etanoico, ha de tener el triple enlace a mitad de la cadena. Se tratará del 2-butino.



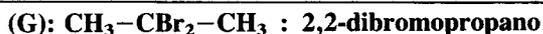
d) Como  $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CHBr-CH}_2\text{Br}$ :



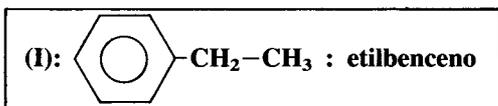
e)



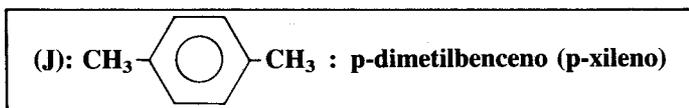
Como  $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH} + 2 \text{HBr} \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CBr}_2\text{-CH}_3$ :



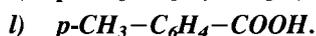
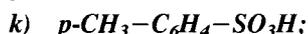
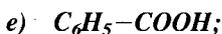
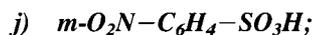
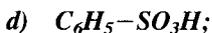
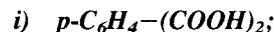
f) (I) es un hidrocarburo aromático. Como por oxidación da un ácido monocarboxílico, ha de poseer una sola cadena lateral. Por tanto:



g) (J) es un hidrocarburo aromático isómero del anterior. Como origina ácido p-dicarboxílico por oxidación, ha de poseer dos cadenas laterales. Por tanto:



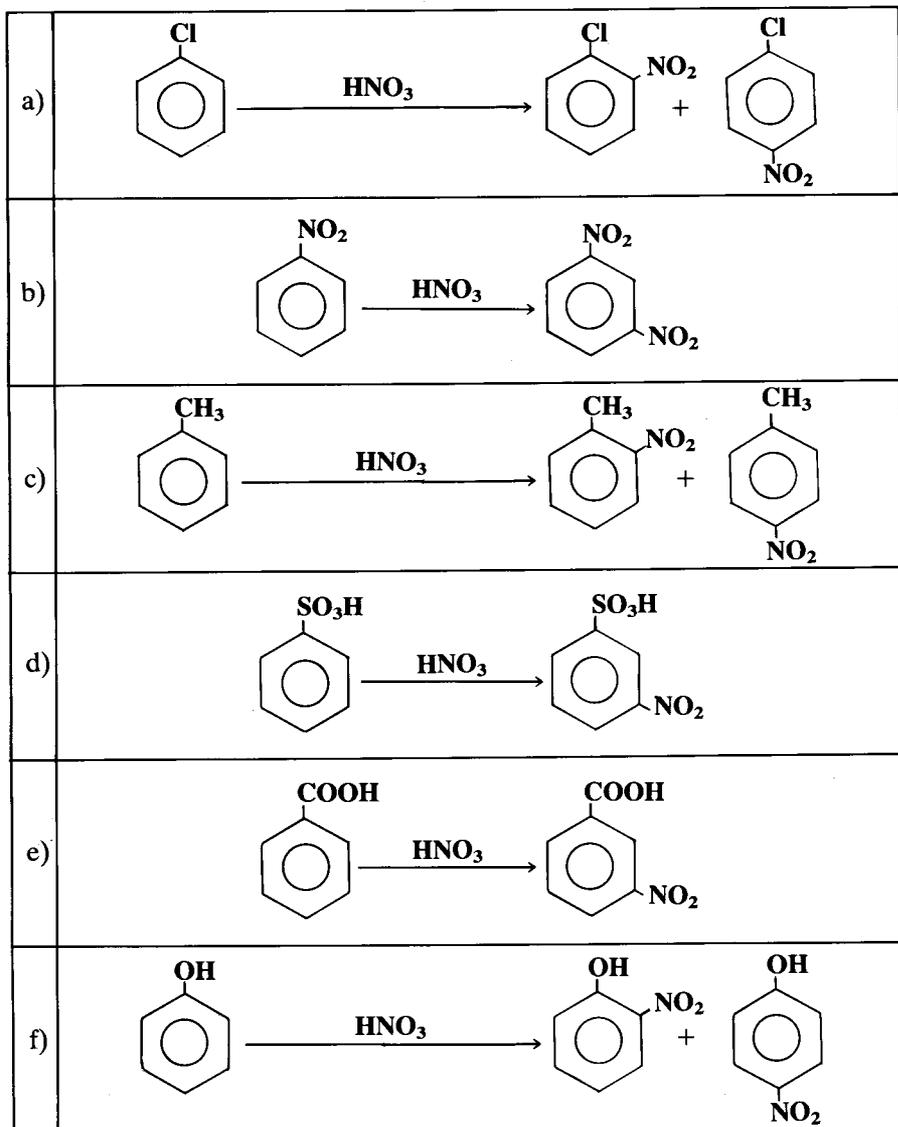
19.62. ¿Cuál es el producto de mononitración de los siguientes compuestos (supóngase que los grupos oxidables se encuentran protegidos)?

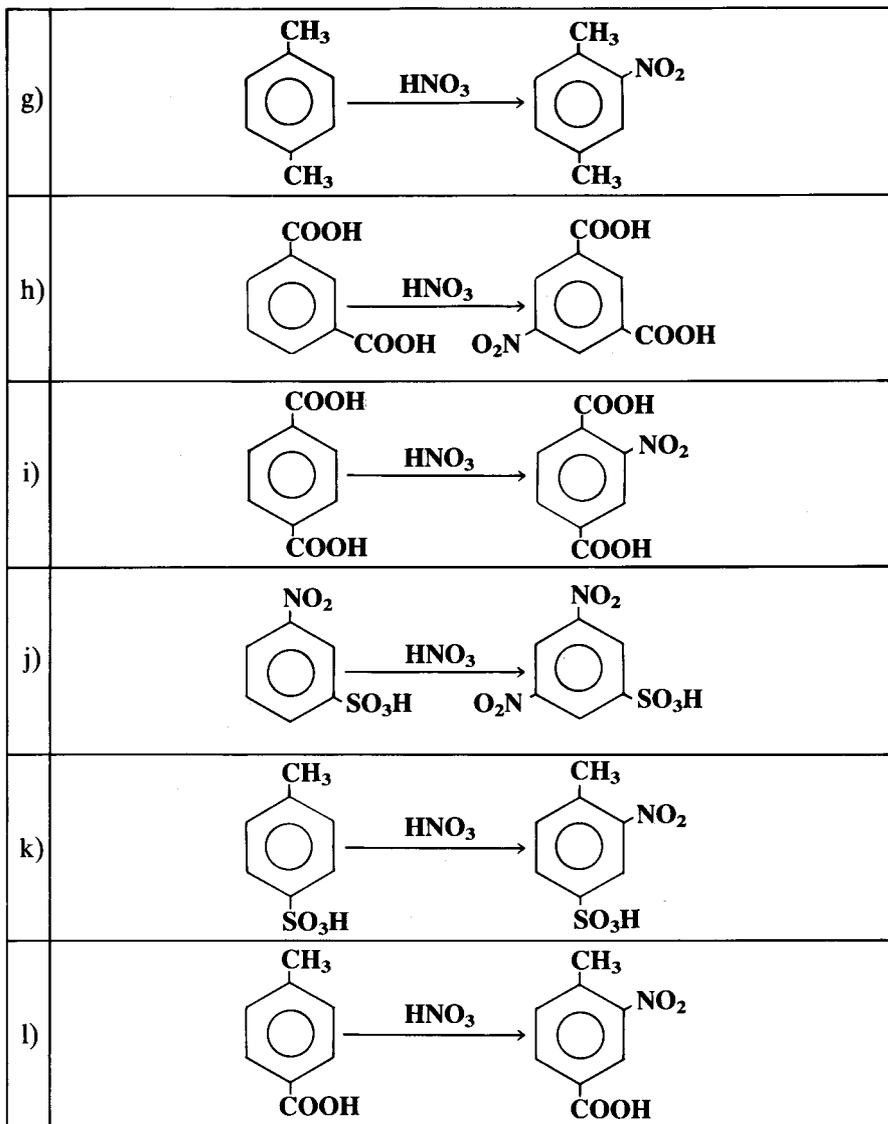


**Solución:** Teniendo en cuenta la influencia orientadora de los sustituyentes:

Orientación a orto- y para-	Orientación a meta-
hidroxi, -OH	nitro, -NO <sub>2</sub>
halógeno, -X	ácido sulfónico, -SO <sub>3</sub> H
alquilo, -R	carboxilo, -COOH

resulta:

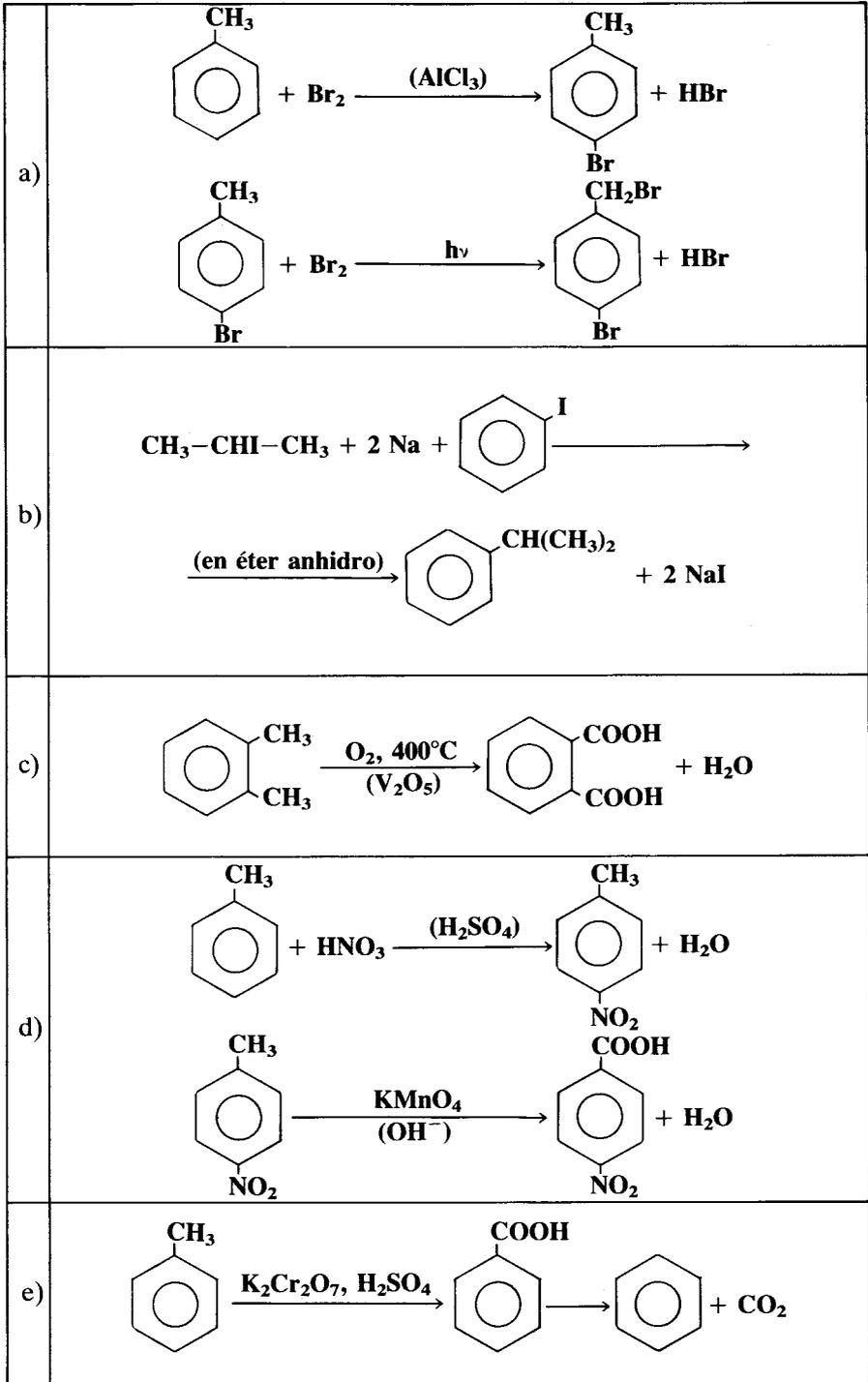


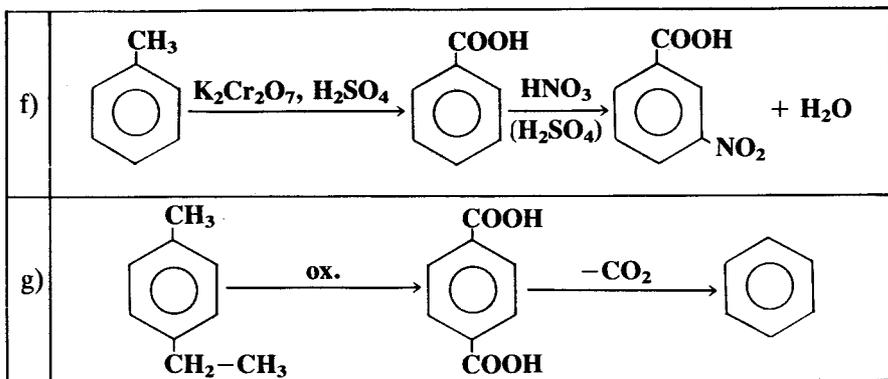


19.63. Escribir las reacciones necesarias (indicando condiciones y reactivos) para pasar de:

- tolueno (metilbenceno) a bromuro de *p*-bromobencilo;
- 2-yodopropano a isopropilbenceno;
- o*-xileno (*o*-dimetilbenceno) a ácido ftálico (ácido 1,2-benzenodicarboxílico);
- tolueno a ácido *p*-nitrobenzoico;
- tolueno a benceno;
- tolueno a ácido *m*-nitrobenzoico;
- p*-etilmetilbenceno a benceno.

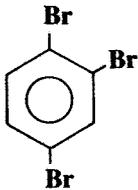
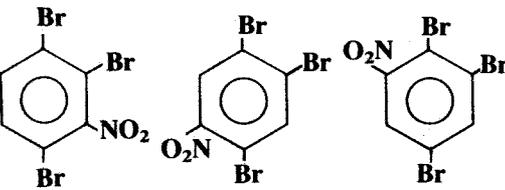
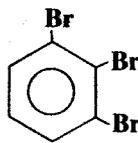
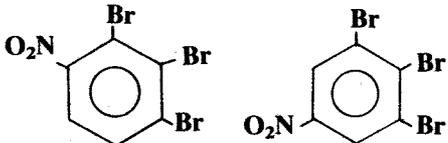
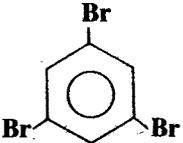
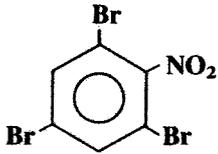
Solución:



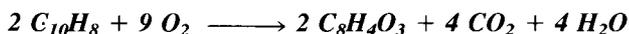


19.64. Existen tres tribromobencenos isómeros, cuyos puntos de fusión son  $47\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $87,4\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $119\text{ }^{\circ}\text{C}$  y que, por tratamiento con ácido nítrico, dan origen a tres, dos y un mononitrobromobencenos, respectivamente. Determinar las estructuras de los tres tribromobencenos.

Solución:

Tribromobenceno	P. F.	Productos de nitración
	$47\text{ }^{\circ}\text{C}$	
	$87,4\text{ }^{\circ}\text{C}$	
	$119\text{ }^{\circ}\text{C}$	

19.65. Por oxidación controlada del naftaleno,  $C_{10}H_8$ , se obtiene anhídrido ftálico,  $C_8H_4O_3$ , de gran importancia en la industria de plásticos:



¿Qué cantidad de anhídrido ftálico se puede obtener por oxidación de 50 kg de naftaleno, si el rendimiento de la reacción es del 65 %?

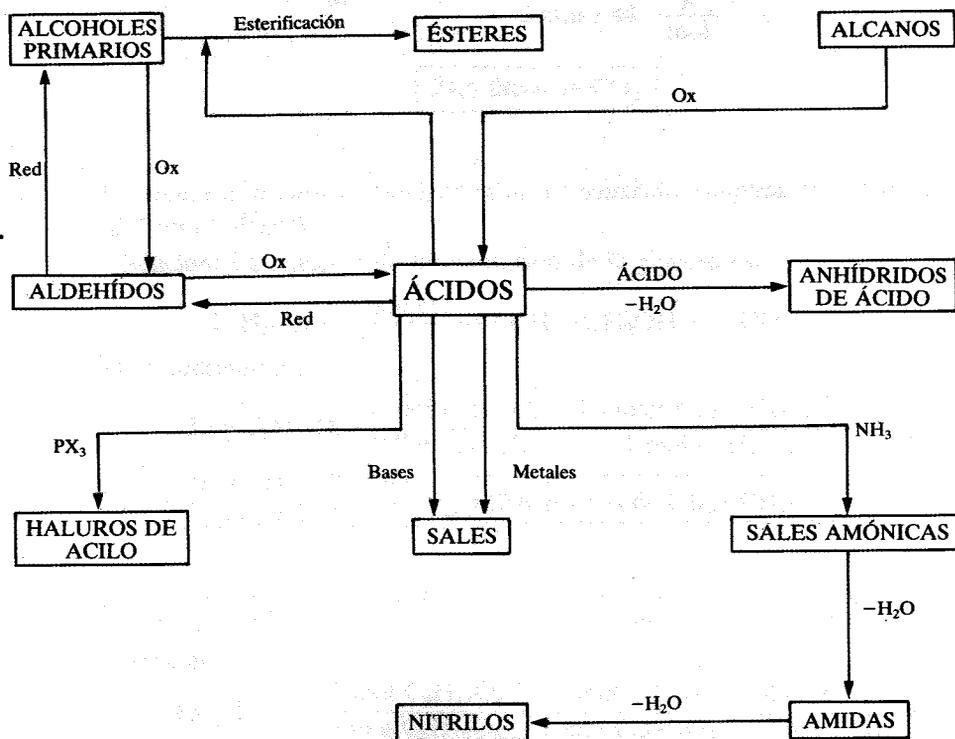
**Solución:**

$$50 \text{ kg } C_{10}H_8 \cdot \frac{1\,000 \text{ g } C_{10}H_8}{1 \text{ kg } C_{10}H_8} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_{10}H_8}{128 \text{ g } C_{10}H_8} \cdot \frac{2 \text{ moles } C_8H_4O_3}{2 \text{ moles } C_{10}H_8} \cdot \frac{148 \text{ g } C_8H_4O_3}{1 \text{ mol } C_8H_4O_3} \cdot \frac{1 \text{ kg } C_8H_4O_3}{1\,000 \text{ g } C_8H_4O_3} \cdot \frac{65}{100} = \boxed{37,6 \text{ kg de } C_8H_4O_3}$$

# 20. COMPUESTOS OXIGENADOS DEL CARBONO

## FORMULARIO-RESUMEN

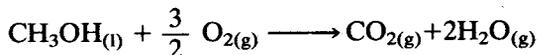
### Relación entre los compuestos oxigenados del carbono



## 20. COMPUESTOS OXIGENADOS DEL CARBONO

- 20.1. ¿Qué cantidad de metanol se necesita quemar completamente para obtener 88 gramos de dióxido de carbono? ¿Qué volumen ocupará ese dióxido de carbono desprendido, si se somete a 2 atm de presión y a una temperatura de 27 °C?

**Solución:** La reacción de combustión del metanol es:



Por tanto:

$$88 \text{ g CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44 \text{ g CO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{32 \text{ g CH}_3\text{OH}}{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}} =$$

$$= \boxed{64 \text{ g de CH}_3\text{OH}}$$

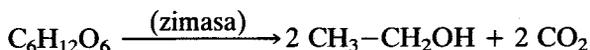
El volumen que ocupa el CO<sub>2</sub> se calcula con la ecuación de Clapeyron:

$$V = \frac{a \cdot R \cdot T}{P \cdot M} = \frac{88 \text{ g} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K}}{2 \text{ atm} \cdot 44 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} =$$

$$= \boxed{24,6 \text{ litros de CO}_2}$$

- 20.2. ¿Qué cantidad de etanol se obtiene en la fermentación completa de 250 gramos de glucosa, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>?

**Solución:** La reacción de fermentación de la glucosa es:



Por consiguiente:

$$250 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{180 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot \frac{2 \text{ moles CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot$$

$$\frac{46 \text{ g CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}{1 \text{ mol CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} = \boxed{127,8 \text{ gramos de CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}$$

- 20.3. ¿Qué cantidad de dióxido de carbono se desprende en el proceso anterior? ¿Qué volumen ocupará ese dióxido de carbono, si se mide en condiciones normales?

**Solución:**

$$250 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{180 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot \frac{2 \text{ moles CO}_2}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot \frac{44 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} =$$

$$= \boxed{122,2 \text{ gramos de CO}_2}$$

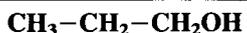
$$V = 250 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{180 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot \frac{2 \text{ moles CO}_2}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot \frac{22,4 \text{ l CO}_2 \text{ (c. n.)}}{1 \text{ mol CO}_2} = \boxed{62,2 \text{ litros de CO}_2 \text{ (c. n.)}}$$

20.4. *Deshidratando una cierta cantidad de un alcohol primario de masa molecular 60 se obtiene un hidrocarburo capaz de adicionar 480 gramos de bromo. ¿Cuál es la fórmula del alcohol y qué cantidad del mismo ha reaccionado?*

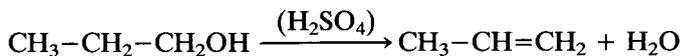
**Solución:** La fórmula general de los alcoholes es  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ , y su masa molecular:

$$M = 12n + 2n + 2 + 16 = 14n + 18$$

En este caso:  $14n + 18 = 60$ , de donde  $n = 3$ . Por consiguiente, la fórmula molecular del alcohol es  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ , y como se trata de un alcohol primario, su fórmula semidesarrollada será:



Las reacciones de deshidratación y posterior bromación son:



Por consiguiente, la cantidad de alcohol que reaccionó es:

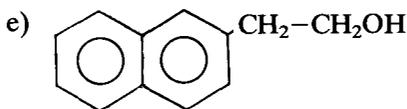
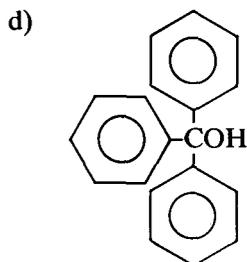
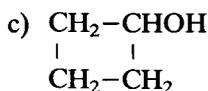
$$480 \text{ g Br}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol Br}_2}{160 \text{ g Br}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_3\text{H}_6\text{Br}_2}{1 \text{ mol Br}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_6\text{Br}_2} \cdot \frac{60 \text{ g CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}}{1 \text{ mol CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}} = \boxed{180 \text{ gramos de CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}}$$

20.5. *Escribir las fórmulas de los siguientes alcoholes:*

- a) 3-metil-3,4-pentadien-2-ol;      d) trifenilmetanol;  
 b) 2-propil-2-buten-1-ol;      e) 2-(2-naftil)-1-etanol.  
 c) ciclobutanol;

**Solución:**

- a)  $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{C}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$       b)  $\text{CH}_3-\text{CH}=\underset{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{OH}$

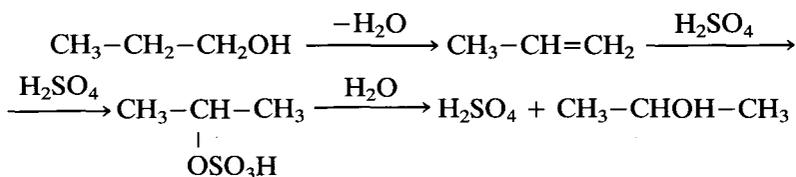


20.6. *Por oxidación de un hidrocarburo se obtiene 2-propanol. ¿Qué sucedería si prosiguiésemos la oxidación hasta el máximo?*

**Solución:** El 2-propanol es un alcohol secundario cuya oxidación da lugar primeramente a propanona; la cual, por posterior oxidación, en condiciones más drásticas, origina **ácido acético y dióxido de carbono**.

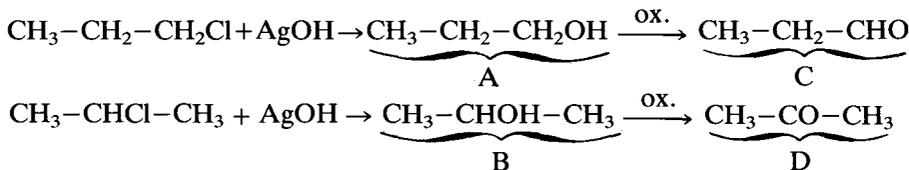
20.7. *¿Existe alguna manera de convertir el 1-propanol en su isómero, el 2-propanol?*

**Solución:** El 1-propanol se deshidrata en primer lugar a propeno y éste, por absorción en ácido sulfúrico e hidrólisis, se convierte en 2-propanol, de acuerdo con la regla de Markownikoff:



20.8. *Por tratamiento del 1-cloropropano y del 2-cloropropano con óxido de plata húmedo se obtienen dos compuestos, A y B, que por oxidación suave conducen, respectivamente, a C y D. Identificar A, B, C y D.*

**Solución:**



**A: CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH : 1-propanol;**

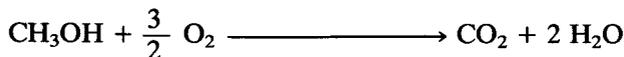
**B: CH<sub>3</sub>-CHOH-CH<sub>3</sub> : 2-propanol;**

**C: CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CHO : propanal;**

**D: CH<sub>3</sub>-CO-CH<sub>3</sub> : propanona.**

- 20.9. Una mezcla de metanol y etanol se utiliza como carburante en un motor de explosión. Determinar la composición porcentual de la mezcla, sabiendo que 0,39 gramos de ella originaron, por combustión, 0,66 gramos de dióxido de carbono.

**Solución:** Las reacciones de combustión de ambos alcoholes son:



Si en los 0,39 gramos de la mezcla hay  $x$  gramos de metanol e  $y$  gramos de etanol, podemos calcular fácilmente la masa de dióxido de carbono producida en la combustión de cada uno de los alcoholes:

$$\begin{aligned} x \text{ g CH}_3\text{OH} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}}{32 \text{ g CH}_3\text{OH}} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}} \cdot \frac{44 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} &= \\ &= \frac{44}{32} \cdot x \text{ gramos de CO}_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} y \text{ g CH}_3-\text{CH}_2\text{OH} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}}{46 \text{ g CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}} \cdot \frac{2 \text{ moles CO}_2}{1 \text{ mol CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}} \cdot \\ \cdot \frac{44 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} &= \frac{44}{23} \cdot y \text{ gramos de CO}_2 \end{aligned}$$

Teniendo esto en cuenta, estableceremos el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\left. \begin{aligned} x + y &= 0,39 \text{ g} \\ \frac{44}{32} \cdot x + \frac{44}{23} \cdot y &= 0,66 \text{ g} \end{aligned} \right\}$$

que, resuelto, nos da:

$$x = 0,16 \text{ gramos de CH}_3\text{OH} \quad ; \quad y = 0,23 \text{ gramos de CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$$

La composición porcentual de la mezcla, en peso, es:

$$\% \text{ CH}_3\text{OH} = \frac{0,16 \text{ g CH}_3\text{OH}}{0,39 \text{ g mezcla}} \cdot 100 = \boxed{41,03 \% \text{ de CH}_3\text{OH}}$$

$$\% \text{ CH}_3-\text{CH}_2\text{OH} = \frac{0,23 \text{ g CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}}{0,39 \text{ g mezcla}} \cdot 100 = \boxed{58,97 \% \text{ de CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}}$$

- 20.10. Una sustancia orgánica está compuesta por carbono, hidrógeno y oxígeno. La combustión total de 0,550 gramos de ella produce 1,308 gramos de dióxido de carbono y 0,675 gramos de agua. Identificar dicha sustancia, sabiendo que su densidad de vapor en condiciones normales es 3,3 g/l y que su oxidación suave conduce a un aldehído de cadena lineal.

**Solución:** La composición centesimal de la sustancia orgánica es:

$$\% \text{ C} = \frac{1,308 \text{ g CO}_2}{0,550 \text{ g sustancia}} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44 \text{ g CO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} \cdot 100 = 64,86 \% \text{ de C}$$

$$\% \text{ H} = \frac{0,675 \text{ g H}_2\text{O}}{0,550 \text{ g sustancia}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2 \text{ moles H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} \cdot 100 = 13,64 \% \text{ de H}$$

$$\% \text{ O} = 100 - (\% \text{ C} + \% \text{ H}) = 100 - (64,86 + 13,64) = 21,50 \% \text{ de O}$$

y su masa molecular:

$$M = 3,3 \frac{\text{g compuesto}}{\text{litro}} \cdot \frac{22,414 \text{ l compuesto}}{1 \text{ mol compuesto}} = 73,97 \text{ g/mol} \approx 74$$

Por tanto:

$$\text{Número de átomos de C} = \frac{64,86 \cdot 74}{12 \cdot 100} = 3,9997 \approx 4$$

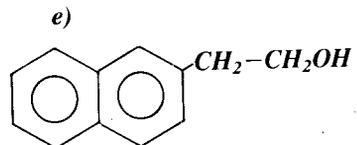
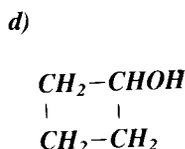
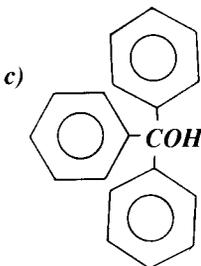
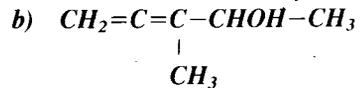
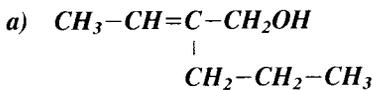
$$\text{Número de átomos de H} = \frac{13,64 \cdot 74}{1 \cdot 100} = 10,09 \approx 10$$

$$\text{Número de átomos de O} = \frac{21,50 \cdot 74}{16 \cdot 100} = 0,994 \approx 1$$

La fórmula molecular del compuesto es  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ . Como la oxidación suave de este compuesto conduce a un aldehído de cadena lineal, se trata de un alcohol primario cuya fórmula semidesarrollada es:



20.11. *Nombrar los siguientes alcoholes:*



**Solución:**

- a) 2-propil-2-buten-1-ol;                      d) ciclobutanol;  
b) 3-metil-3,4-pentadien-2-ol;              e) 2-(2-naftil)-1-etanol.  
c) trifenilmetanol;

20.12. *Escribir la fórmula semidesarrollada y el nombre de un alcohol, del que se sabe:*

- a) *es saturado;*  
b) *su contenido en oxígeno es 21,62 %;*  
c) *por oxidación da una cetona.*

**Solución:**

- a) Si el alcohol es saturado, su fórmula general es:  $C_nH_{2n+2}O$ .  
b) La masa molecular del alcohol es:

$$M = 12n + 2n + 2 + 16 = 14n + 18$$

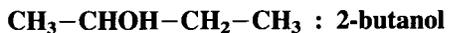
y su contenido en oxígeno:

$$\frac{16}{14n + 18} \cdot 100 = 21,62$$

Resolviendo esta ecuación se obtiene:  $n = 4$ .

- c) Como por oxidación da una cetona, se trata de un alcohol secundario.

El único posible es el:



20.13. (\*) *Un compuesto orgánico, A, arroja la siguiente composición centesimal: 64,86 % de C, 13,51 % de H y 21,62 % de O. Cuando A se oxida por calefacción suave en presencia de permanganato de potasio acuoso, se obtiene el ácido metilpropanoico. Por otra parte, A es capaz de deshidratarse por la acción del ácido sulfúrico en caliente, desprendiéndose un alqueno gaseoso. Dar la estructura y el nombre del compuesto A.*

**Solución:**

$$\text{Número relativo de átomos de C} = \frac{64,86}{12} = 5,405$$

$$\text{Número relativo de átomos de H} = \frac{13,51}{1} = 13,51$$

$$\text{Número relativo de átomos de O} = \frac{21,62}{16} = 1,351$$

Reduciendo a la unidad:

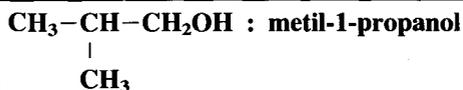
$$\text{Número de átomos de C} = \frac{5,405}{1,351} = 4$$

$$\text{Número de átomos de H} = \frac{13,51}{1,351} = 10$$

$$\text{Número de átomos de O} = \frac{1,351}{1,351} = 1$$

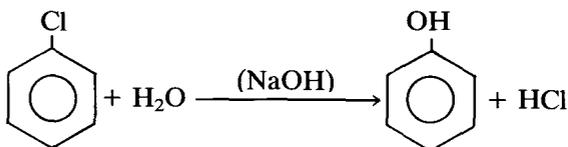
Luego la fórmula empírica del compuesto es:  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ .

El hecho de que dicho compuesto sea oxidable por el permanganato de potasio sugiere la posibilidad de que se trate de un alcohol primario o secundario, o de un aldehído, pero su capacidad de deshidratación restringe las anteriores posibilidades, limitándolas a un alcohol primario o secundario. Por último, ya que su producto de oxidación es el ácido metilpropanoico, podemos tener la seguridad de que el compuesto A es:



- 20.14. Se hidrolizan 380 gramos de clorobenceno, empleando para ello una disolución de hidróxido de sodio. Si el rendimiento es del 75 %, calcular la masa total de fenol que se ha obtenido.

**Solución:** La reacción que tiene lugar es:



Por tanto:

$$380 \text{ g C}_6\text{H}_5\text{Cl} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_5\text{Cl}}{112,5 \text{ g C}_6\text{H}_5\text{Cl}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_5\text{OH}}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_5\text{Cl}} \cdot \frac{94 \text{ g C}_6\text{H}_5\text{OH}}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_5\text{OH}} \cdot \frac{75}{100} = \boxed{238 \text{ gramos de fenol}}$$

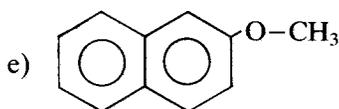
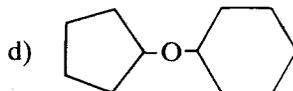
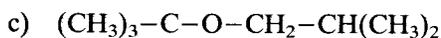
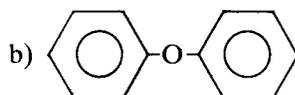
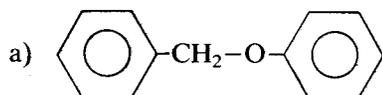
- 20.15. ¿Por qué la acidez de los fenoles es mayor que la de los alcoholes?

**Solución:** El oxígeno del grupo OH de los fenoles, a causa del efecto mesómero +M, soporta una cierta carga parcial positiva que le hace retener fuertemente el par de electrones de su enlace con el hidrógeno, aumentando la polaridad del enlace O–H. En consecuencia, los fenoles son ácidos más fuertes que los alcoholes.

20.16. Escribir las fórmulas de los éteres siguientes:

- bencil fenil éter;
- difenil éter;
- terc-butil isobutil éter;
- ciclohexil ciclopentil éter;
- 2-metoxinaftaleno.

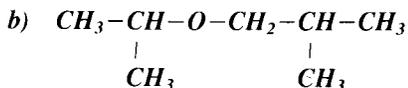
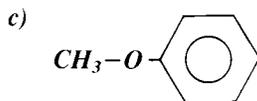
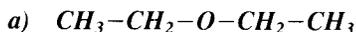
**Solución:**



20.17. Explicar la diferencia existente entre los puntos de ebullición de los dos compuestos isómeros: etanol (78,3 °C) y éter dimetílico (-24 °C).

**Solución:** El etanol hierve a temperatura más elevada que su isómero el éter dimetílico, a causa de que sus moléculas se encuentran asociadas por puentes de hidrógeno.

20.18. Nombrar los siguientes éteres:



**Solución:**

- Dietil éter (éter dietílico).
- Isobutil isopropil éter (éter isobutil-isopropílico).
- Fenil metil éter (éter fenil-metílico).

20.19. Tenemos almacenado en la bodega un vino de 12°.

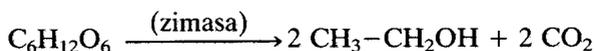
- ¿Qué masa de etanol puro hay contenida en 1 hectolitro de dicho vino?
- ¿Qué masa de glucosa dio origen, por fermentación, a 1 hectolitro del vino?
- ¿Qué cantidad de dicromato de sodio, en medio ácido, necesitamos para oxidar a etanal el etanol contenido en 1 hectolitro del vino?
- Si dicho vino lo acidificamos, ¿qué masa de hidróxido de calcio se necesita para neutralizar el ácido acético obtenido? (La densidad del etanol es 0,785 g/cm<sup>3</sup>).

**Solución:**

a)

$$\begin{aligned}
 & 1 \text{ hl vino} \cdot \frac{100 \text{ l vino}}{1 \text{ hl vino}} \cdot \frac{12 \text{ l CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}{100 \text{ l vino}} \cdot \\
 & \frac{1 \text{ 000 cm}^3 \text{ CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}{1 \text{ l CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} \cdot \frac{0,785 \text{ g CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}{1 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} \cdot \\
 & \frac{1 \text{ kg CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}{1 \text{ 000 g CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} = \boxed{9,42 \text{ kg de CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}
 \end{aligned}$$

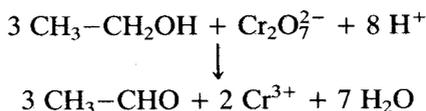
b) La fermentación de la glucosa tiene lugar de acuerdo con la ecuación:



Por tanto:

$$\begin{aligned}
 & 1 \text{ hl vino} \cdot \frac{100 \text{ l vino}}{1 \text{ hl vino}} \cdot \frac{12 \text{ l CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}{100 \text{ l vino}} \cdot \\
 & \frac{1 \text{ 000 cm}^3 \text{ CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}{1 \text{ l CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} \cdot \frac{0,785 \text{ g CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}{1 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} \cdot \\
 & \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}{46 \text{ g CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{2 \text{ moles CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} \cdot \\
 & \frac{180 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot \frac{1 \text{ kg C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{1 \text{ 000 g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = \boxed{18,43 \text{ kg de glucosa}}
 \end{aligned}$$

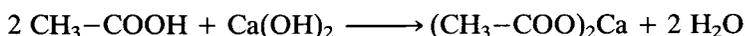
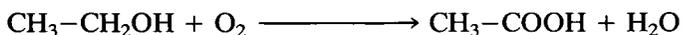
c) La reacción de oxidación del etanol a etanal por medio del dicromato de sodio es:



Por consiguiente, la cantidad de dicromato de sodio necesaria para dicha oxidación será:

$$\begin{aligned}
 & 1 \text{ hl vino} \cdot \frac{100 \text{ l vino}}{1 \text{ hl vino}} \cdot \frac{12 \text{ l CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}{100 \text{ l vino}} \cdot \\
 & \frac{1 \text{ 000 cm}^3 \text{ CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}{1 \text{ l CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} \cdot \frac{0,785 \text{ g CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}{1 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} \cdot \\
 & \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}{46 \text{ g CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} \cdot \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{3 \text{ moles CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} \cdot \\
 & \frac{262 \text{ g Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{1 \text{ mol Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot \frac{1 \text{ kg Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{1 \text{ 000 g Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \boxed{17,88 \text{ kg de Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}
 \end{aligned}$$

- d) Las reacciones de oxidación del etanol a ácido acético y su posterior neutralización son las siguientes:



Por lo tanto:

$$\begin{aligned} & 1 \text{ hl vino} \cdot \frac{100 \text{ l vino}}{1 \text{ hl vino}} \cdot \frac{12 \text{ l CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}{100 \text{ l vino}} \cdot \\ & \cdot \frac{1 \text{ 000 cm}^3 \text{ CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}{1 \text{ l CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} \cdot \frac{0,785 \text{ g CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}{1 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} \cdot \\ & \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}{46 \text{ g CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{-COOH}}{1 \text{ mol CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} \cdot \\ & \cdot \frac{1 \text{ mol Ca(OH)}_2}{2 \text{ moles CH}_3\text{-COOH}} \cdot \frac{74 \text{ g Ca(OH)}_2}{1 \text{ mol Ca(OH)}_2} \cdot \frac{1 \text{ kg Ca(OH)}_2}{1 \text{ 000 g Ca(OH)}_2} = \\ & = \boxed{7,58 \text{ kg de Ca(OH)}_2} \end{aligned}$$

- 20.20. ¿Qué cantidades de 1-propanol, propanona y propanotriol habrá que disolver en 100 gramos de agua para obtener en cada caso un descenso crioscópico de 5 °C? La constante crioscópica del agua es:

$$1,86 \frac{^\circ\text{C} \cdot \text{kg}}{\text{mol}}$$

**Solución:** La fórmula de la crioscopia es:

$$M = K_c \cdot \frac{m \cdot 1 \text{ 000}}{m' \cdot \Delta t}$$

siendo **M** la masa molecular del soluto; **K<sub>c</sub>**, la constante crioscópica del disolvente; **m**, la masa de soluto; **m'**, la masa de disolvente, y **Δt**, el descenso del punto de congelación.

De la fórmula anterior se deduce:

$$m = \frac{m' \cdot \Delta t}{K_c \cdot 1 \text{ 000}} \cdot M$$

— Para el 1-propanol (**M** = 60):

$$m = \frac{100 \text{ g} \cdot 5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot 60 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1,86 \frac{^\circ\text{C} \cdot \text{kg}}{\text{mol}} \cdot 1 \text{ 000 g/kg}} = \boxed{16,13 \text{ gramos de 1-propanol}}$$

— Para la propanona (M = 58):

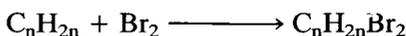
$$m = \frac{100 \text{ g} \cdot 5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot 58 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1,86 \frac{^\circ\text{C} \cdot \text{kg}}{\text{mol}} \cdot 1\,000 \text{ g/kg}} = \boxed{15,6 \text{ gramos de propanona}}$$

— Para el propanotriol (M = 92):

$$m = \frac{100 \text{ g} \cdot 5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot 92 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1,86 \frac{^\circ\text{C} \cdot \text{kg}}{\text{mol}} \cdot 1\,000 \text{ g/kg}} = \boxed{24,73 \text{ gramos de propanotriol}}$$

20.21. *Hallar la fórmula molecular de un alqueno tal que 1 gramo de él es capaz de adicionar 1,9 gramos de bromo. Si se sabe, además, que su oxidación mediante permanganato de potasio en caliente conduce tan sólo a propanona, determinar su fórmula semidesarrollada.*

**Solución:** Un alqueno cualquiera adiciona bromo de acuerdo con la ecuación:

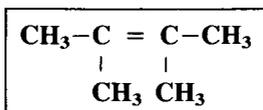


Por tanto:

$$1 \text{ g C}_n\text{H}_{2n} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_n\text{H}_{2n}}{14n \text{ g C}_n\text{H}_{2n}} \cdot \frac{1 \text{ mol Br}_2}{1 \text{ mol C}_n\text{H}_{2n}} \cdot \frac{160 \text{ g Br}_2}{1 \text{ mol Br}_2} = 1,9 \text{ g Br}_2$$

La resolución de esta ecuación conduce a  $n = 6$ . Por consiguiente, la fórmula molecular del alqueno es  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ .

La oxidación de un alqueno con permanganato de potasio da lugar a una ruptura de la cadena. Como en este caso se obtienen 2 moléculas de propanona, la fórmula semidesarrollada del alqueno en cuestión será:

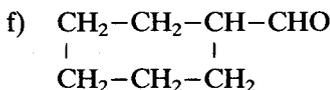
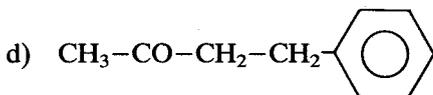
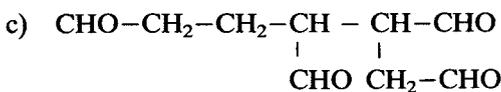


20.22. *Escribir las fórmulas de los siguientes aldehídos y cetonas:*

- |                                    |                                    |
|------------------------------------|------------------------------------|
| a) <i>butinodial;</i>              | d) <i>4-fenil-2-butanona;</i>      |
| b) <i>3,6-dioxoheptanal;</i>       | e) <i>3-hepten-5-inal;</i>         |
| c) <i>3,4-diformilheptanodial;</i> | f) <i>ciclohexanocarbaldehído.</i> |

**Solución:**

- a)  $\text{CHO-C} \equiv \text{C-CHO}$   
 b)  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{-CHO}$

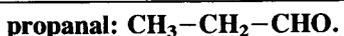


20.23. *Determinar la fórmula y el nombre IUPAC de un aldehído, sabiendo que, por oxidación, produce un ácido que contiene un 48,65 % de carbono.*

**Solución:** La fórmula general de los ácidos monocarboxílicos es  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  y su masa molecular:  $M = 14n + 32$ . En este caso:

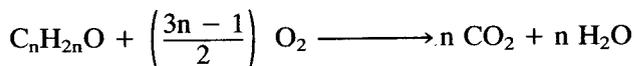
$$\frac{12n}{14n + 32} \cdot 100 = 48,65$$

Resolviendo esta ecuación se obtiene:  $n = 3$ . El ácido, por consiguiente, es el propanoico, que procede de la oxidación del:



20.24. *La combustión completa de 4,320 gramos de una cetona saturada produce 5,376 litros de dióxido de carbono, medidos en condiciones normales. Determinar la fórmula y el nombre IUPAC de la cetona.*

**Solución:** La fórmula general de las cetonas saturadas es  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ , y, por tanto, su masa molecular:  $M = 14n + 16$ . La ecuación representativa de su combustión es:



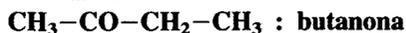
de acuerdo con la cual 1 mol de cetona produce, al arder,  $n$  moles de dióxido de carbono.

Fijándonos en los datos del enunciado del problema, tenemos:

$$4,320 \text{ g cetona} \cdot \frac{1 \text{ mol cetona}}{(14n + 16) \text{ g cetona}} \cdot \frac{n \text{ moles CO}_2}{1 \text{ mol cetona}} \cdot \frac{22,4 \text{ l CO}_2 \text{ (c. n.)}}{1 \text{ mol CO}_2} = 5,376 \text{ l CO}_2 \text{ (c. n.)}$$

de donde:  $n = 4$ .

Por tanto, la cetona en cuestión es la que tiene cuatro átomos de carbono,

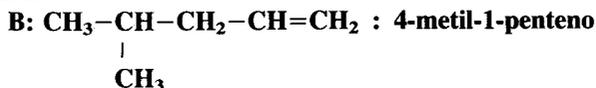


- 20.25. *A y B son dos hidrocarburos isómeros de fórmula molecular C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>. Con objeto de determinar su estructura, los oxidamos con permanganato de potasio en caliente; procediendo de esta forma comprobamos que el primero origina butanona y ácido acético, mientras que el segundo da lugar a ácido 3-metilbutanoico, a la vez que se produce un desprendimiento gaseoso. Establecer la fórmula y el nombre IUPAC de A y B.*

**Solución:**



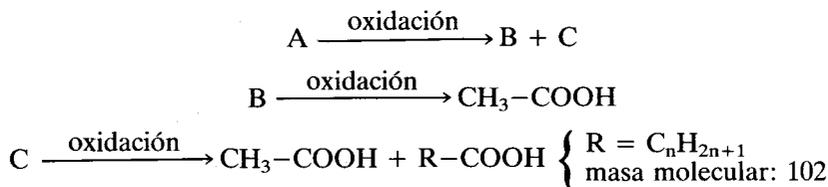
ya que por oxidación se rompe la cadena en la posición del doble enlace, originándose butanona y ácido acético.



En este caso la oxidación conduce a ácido 3-metilbutanoico y dióxido de carbono.

- 20.26. *Un hidrocarburo, A, conduce, por oxidación, a dos compuestos, B y C. B, por oxidación, da únicamente ácido acético; C, en las mismas condiciones, conduce a ácido acético y a otro ácido de fórmula lineal y de masa molecular 102. Se pide determinar las fórmulas de A, B y C, así como sus nombres IUPAC.*

**Solución:** De acuerdo con los datos del problema:

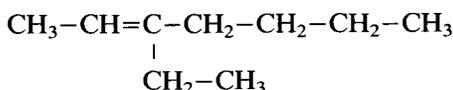


Vamos a ver, en primer lugar, qué otro ácido se forma en la oxidación de C. La masa molecular de dicho ácido es:

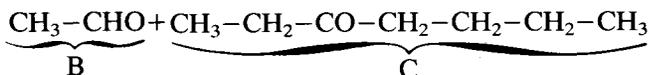
$$12n + 2n + 1 + 12 + 2 \cdot 16 + 1 = 14n + 46 = 102$$

de donde  $n = 4$ . Por lo tanto, se trata del C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-COOH. Ya que la fórmula del ácido es lineal, es el: CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH.

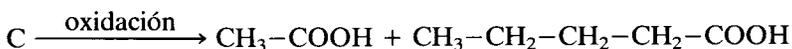
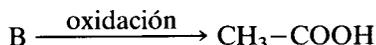
A tiene que ser:



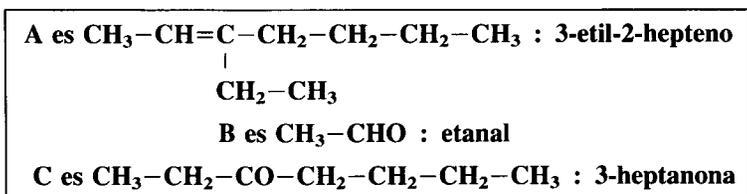
ya que, por oxidación, da:



Se cumple, por tanto, que:



Así pues:



20.27. Un hidrocarburo, de masa molecular 112 y de un 85,7 % de carbono, origina, por ozonólisis, una cetona y un aldehído que no posee hidrógenos en posición  $\alpha$ . Determinar la fórmula semidesarrollada de dicho hidrocarburo y esquematizar la reacción de ozonólisis citada.

**Solución:**

$$\text{Número relativo de átomos de C} = \frac{85,7}{12} = 7,14$$

$$\text{Número relativo de átomos de H} = \frac{14,3}{1} = 14,3$$

Reduciendo a la unidad:

$$\text{Número de átomos de C} = \frac{7,14}{7,14} = 1$$

$$\text{Número de átomos de H} = \frac{14,3}{7,14} = 2$$

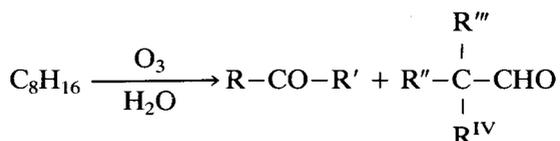
La fórmula empírica del hidrocarburo es  $\text{CH}_2$  y su fórmula molecular  $(\text{CH}_2)_n$ . Para hallar  $n$  hemos de tener en cuenta que la masa molecular es 112:  $(1 \cdot 12 + 2 \cdot 1) \cdot n = 112$ , de donde  $n = 8$ .

En consecuencia, la fórmula molecular del hidrocarburo es  $C_8H_{16}$ . También se podría hallar esta fórmula determinando el número de átomos de cada elemento presentes en la molécula:

$$\text{Número de átomos de C} = \frac{85,7 \cdot 112}{12 \cdot 100} = 8$$

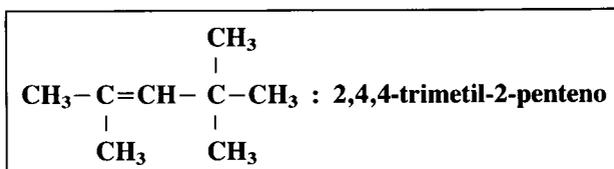
$$\text{Número de átomos de H} = \frac{14,3 \cdot 112}{1 \cdot 100} = 16$$

Se trata de un hidrocarburo etilénico que, por ozonólisis, dará:

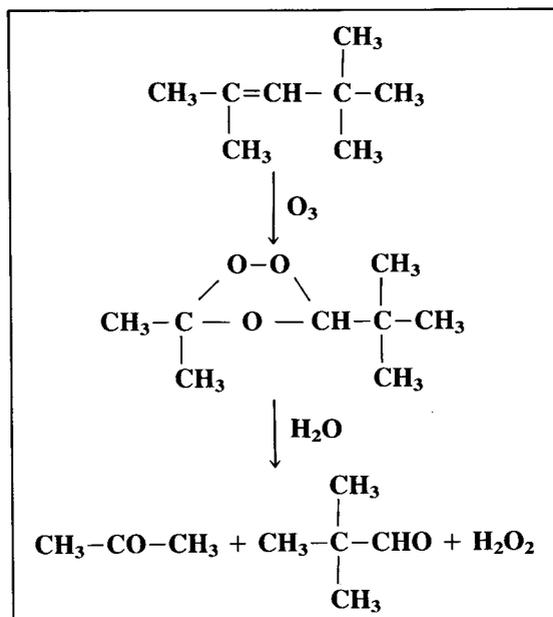


(la estructura del aldehído ha de ser ésta, ya que es incapaz de experimentar aldolización).

Como el hidrocarburo tiene 8 átomos de carbono, su fórmula semidesarrollada será:

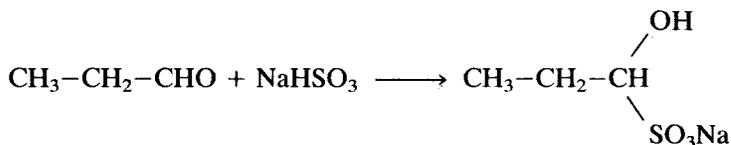


Esquematicemos ahora su reacción de **ozonólisis**:



- 20.28. ¿Qué masa de compuesto bisulfítico se obtiene al hacer actuar una disolución de bisulfito de sodio sobre 250 gramos de propanal?

**Solución:** La reacción de adición entre el propanal y el bisulfito de sodio es:



Por tanto:

$$\begin{aligned} & 250 \text{ g CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}}{58 \text{ g CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}} \cdot \\ & \cdot \frac{1 \text{ mol compuesto bisulfítico}}{1 \text{ mol CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}} \cdot \frac{162 \text{ g compuesto bisulfítico}}{1 \text{ mol compuesto bisulfítico}} = \\ & = \boxed{698,3 \text{ gramos de compuesto bisulfítico}} \end{aligned}$$

- 20.29. Neutralizamos con una disolución de hidróxido de potasio medio mol de un ácido monocarboxílico, obteniéndose 56 gramos de sal. ¿Cuál es la masa molecular del ácido?

**Solución:** Sea R-COOH el ácido orgánico. La ecuación química representativa de su neutralización con el KOH es:



de acuerdo con la cual un mol de ácido reacciona con un mol de KOH, obteniéndose un mol de la sal, a la vez que un mol de agua. Se deduce, en consecuencia, que la masa molecular de la sal es 112, y aplicando la ley de Lavoisier de la constancia de la masa, tenemos:

$$M_{(\text{ácido})} = M_{(\text{sal})} + M_{(\text{H}_2\text{O})} - M_{(\text{KOH})} = 112 + 18 - 56 = \boxed{74}$$

- 20.30. Analizada la sal argéntica de cierto monoácido orgánico, resultó contener 64,67 % de plata. ¿Cuál es su masa molecular? ¿De qué ácido se trata?

**Solución:** La fórmula general de los monoácidos orgánicos es  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ , y la de su sal argéntica,  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2\text{Ag}$ , siendo su masa molecular:

$$M = 12n + 2n - 1 + 2 \cdot 16 + 108 = 14n + 139$$

Como dicha sal argéntica contiene 64,67 % de plata, resulta:

$$\frac{108}{14n+139} \cdot 100 = 64,67$$

de donde:  $n = 2$ .

Por lo tanto, la masa molecular de la sal argéntica es:

$$M = 14 \cdot 2 + 139 = \boxed{167}$$

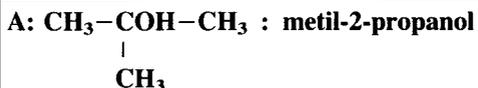
El ácido tiene dos átomos de carbono, es el **ácido acético o etanoico**.

20.31. *Identificar, dando su fórmula y nombre IUPAC, los compuestos:*

- a)  $C_4H_{10}O$  (A), *fácilmente deshidratable, pero no oxidable;*
- b) *el diol*  $C_4H_{10}O_2$  (B), *que se oxida a un ácido dicarboxílico (C);*
- c)  $C_5H_{12}O$  (D), *oxidable a cetona (E) y reducible con HI a metilbutano;*
- d)  $C_4H_8O$  (F), *que no reduce las disoluciones de Tollens ni de Fehling;*
- e)  $C_4H_8O$  (G), *que puede oxidarse a un ácido de cuatro carbonos.*

**Solución:**

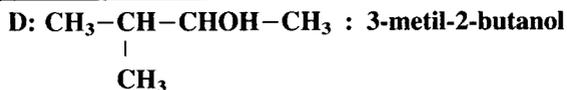
- a) A es un alcohol terciario. El único posible es:



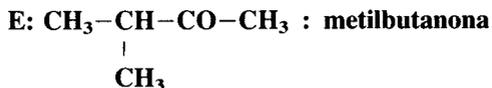
- b) Los dos grupos alcohol de B han de estar en los carbonos extremos:



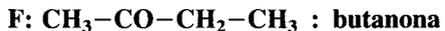
- c) D es un alcohol secundario, y como se reduce a metilbutano, ha de llevar unido un radical metil.



D, al oxidarse, produce la cetona E:



- d) Dadas sus propiedades, F es una cetona:



- e) G es isómero de F y, como puede oxidarse a un solo ácido de cuatro carbonos, ha de tratarse de un aldehído:



- 20.32. Una sustancia orgánica, A, de masa molecular 44, contiene 54,54 % de carbono, 9,09 % de hidrógeno y el resto de oxígeno. Su oxidación da lugar a un ácido monocarboxílico, B, de masa molecular 60 y de composición centesimal: 40 % de carbono, 6,67 % de hidrógeno y 53,33 % de oxígeno. Identificar, dando su fórmula y nombre IUPAC, las sustancias A y B.

**Solución:** Para la sustancia A:

$$\text{Número de átomos de C} = \frac{54,54 \cdot 44}{12 \cdot 100} = 2$$

$$\text{Número de átomos de H} = \frac{9,09 \cdot 44}{1 \cdot 100} = 4$$

$$\text{Número de átomos de O} = \frac{36,37 \cdot 44}{16 \cdot 100} = 1$$

La fórmula molecular de A es C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O.

Para la sustancia B:

$$\text{Número de átomos de C} = \frac{40 \cdot 60}{12 \cdot 100} = 2$$

$$\text{Número de átomos de H} = \frac{6,67 \cdot 60}{1 \cdot 100} = 4$$

$$\text{Número de átomos de O} = \frac{53,33 \cdot 60}{16 \cdot 100} = 2$$

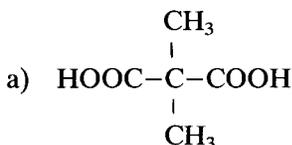
La fórmula molecular de B es C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>; como se trata de un ácido monocarboxílico, su fórmula semidesarrollada será CH<sub>3</sub>-COOH : ácido etanoico, el cual proviene, por oxidación, del etanal: CH<sub>3</sub>-CHO.

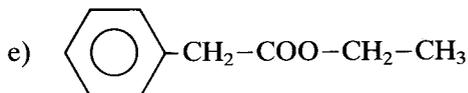
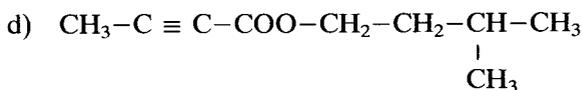
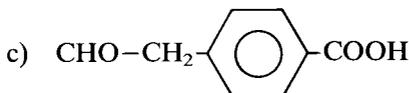
**A: CH<sub>3</sub>-CHO : etanal;    B: CH<sub>3</sub>-COOH : ácido etanoico**

- 20.33. Escribir las fórmulas de los siguientes ácidos y ésteres:

- a) ácido dimetilpropanodioico;
- b) ácido 2,5-octadienodioico;
- c) ácido p-(formilmetil)benzoico;
- d) 2-butinoato de isopentilo;
- e) feniletanoato de etilo.

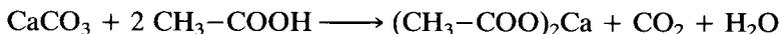
**Solución:**





20.34. *Queremos determinar la concentración de un ácido acético comercial. Para ello diluimos en agua 60 gramos de dicho ácido y con la disolución obtenida atacamos 50 gramos de mármol puro. Cuando cesa el desprendimiento gaseoso, observamos que quedan 2 gramos de mármol sin atacar. Calcular la concentración del ácido acético comercial empleado.*

**Solución:** Los 60 gramos de ácido acético comercial reaccionan con 48 gramos de mármol ( $\text{CaCO}_3$ ) de acuerdo con la ecuación:



Por tanto:

$$48 \text{ g mármol} \cdot \frac{100 \text{ g CaCO}_3}{100 \text{ g mármol}} \cdot \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{100 \text{ g CaCO}_3} \cdot \frac{2 \text{ moles CH}_3-\text{COOH}}{1 \text{ mol CaCO}_3} \cdot \frac{60 \text{ g CH}_3-\text{COOH}}{1 \text{ mol CH}_3-\text{COOH}} = 57,6 \text{ g CH}_3-\text{COOH}$$

La concentración del ácido acético comercial será:

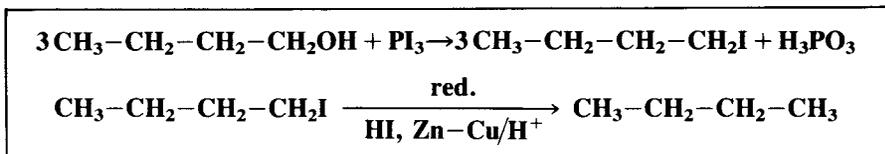
$$\% = \frac{57,6 \text{ g CH}_3-\text{COOH}}{60 \text{ g ácido acético comercial}} \cdot 100 = \boxed{96 \%}$$

20.35. *Escribir las ecuaciones representativas de las reacciones necesarias (indicando condiciones y reactivos) para pasar de:*

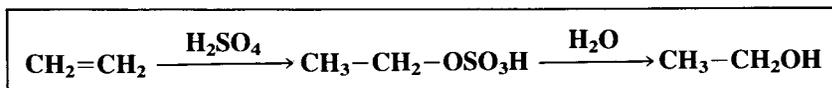
- n-butanol a n-butano;*
- etileno a etanol;*
- etileno a ácido etanodioico;*
- n-propanol a n-butanol;*
- etanodial a ácido etanodioico;*
- 2-cloroetanol a 1,2-dicloroetano;*
- etanol a acetato de etilo;*
- acetileno a etanol;*
- ácido propanoico a propanal;*
- propanal a propileno;*
- propanal a ácido 2-hidroxibutanoico;*
- etanal a ácido láctico.*

**Solución:**

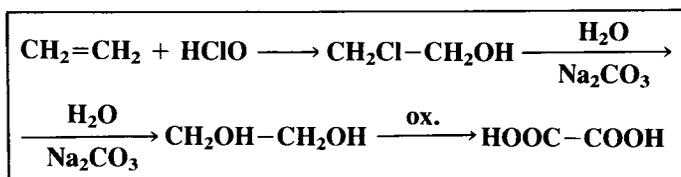
a)



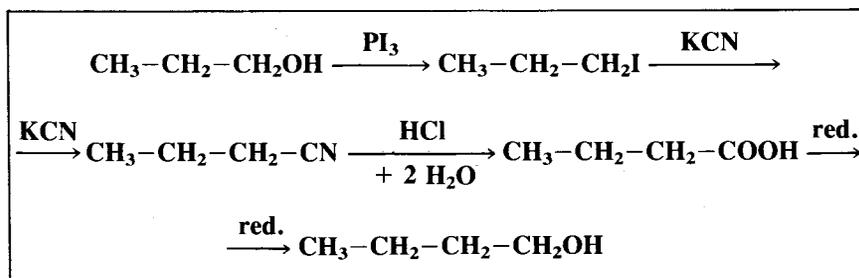
b)



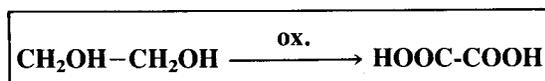
c)



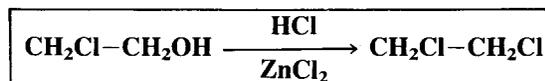
d)



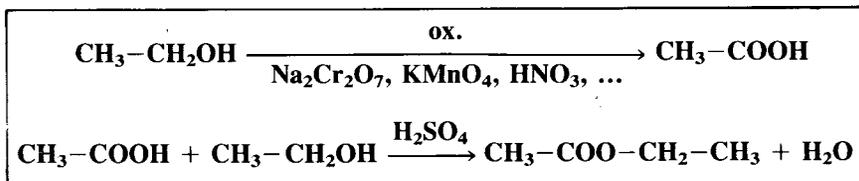
e)



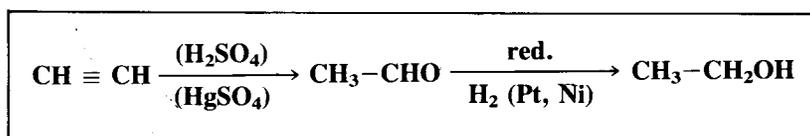
f)

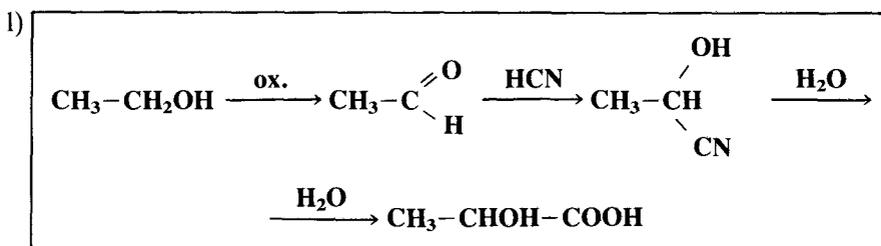
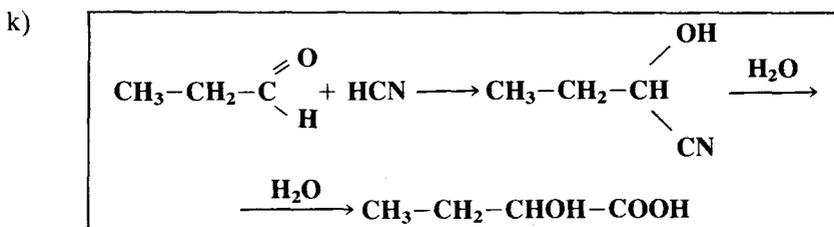
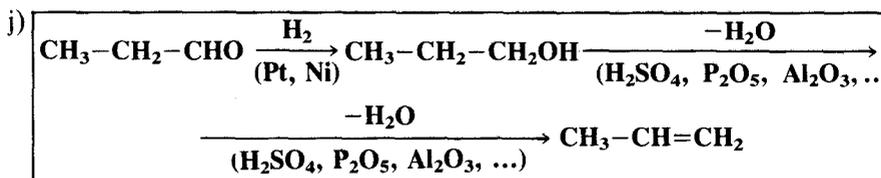
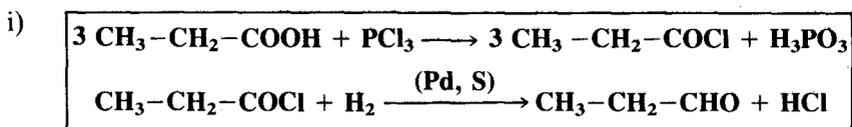


g)



h)





20.36. (\*) Se calcinan 1,67 gramos de la sal de plata de un ácido monocarboxílico y se obtienen 1,08 gramos de plata.

- a) Calcular la masa molecular de la sal orgánica de plata.  
 b) Calcular la masa molecular del ácido orgánico.

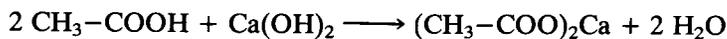
**Solución:**

- a) La cantidad de plata que se obtiene es 0,01 moles, procedentes, lógicamente, de la calcinación de 0,01 moles de la sal orgánica. La masa molecular de dicha sal será, por lo tanto,  $M = 167$ .  
 b) La masa molecular del ácido la podemos calcular de la forma siguiente:

$$M' = 167 - A_{(\text{Ag})} + A_{(\text{H})} = 167 - 108 + 1 = \boxed{60}$$

20.37. ¿Cuántos gramos de hidróxido de calcio serán necesarios para neutralizar completamente 150 gramos de ácido acético puro? ¿Qué cantidad de acetato de calcio se obtendrá?

**Solución:** La reacción de neutralización es:



Por tanto:

$$150 \text{ g CH}_3\text{-COOH} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{-COOH}}{60 \text{ g CH}_3\text{-COOH}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ca(OH)}_2}{2 \text{ moles CH}_3\text{-COOH}} \cdot \frac{74 \text{ g Ca(OH)}_2}{1 \text{ mol Ca(OH)}_2} = \boxed{92,5 \text{ gramos de Ca(OH)}_2}$$

$$150 \text{ g CH}_3\text{-COOH} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{-COOH}}{60 \text{ g CH}_3\text{-COOH}} \cdot \frac{1 \text{ mol (CH}_3\text{-COO)}_2\text{Ca}}{2 \text{ moles CH}_3\text{-COOH}} \cdot \frac{158 \text{ g (CH}_3\text{-COO)}_2\text{Ca}}{1 \text{ mol (CH}_3\text{-COO)}_2\text{Ca}} = \boxed{197,5 \text{ gramos de (CH}_3\text{-COO)}_2\text{Ca}}$$

- 20.38. Para neutralizar 25 cm<sup>3</sup> de un vinagre se necesitaron 38 cm<sup>3</sup> de disolución de NaOH 0,5 N. ¿Qué cantidad de ácido acético contenía 1 litro de dicho vinagre?

**Solución:** La normalidad de la disolución del vinagre es:

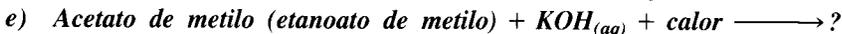
$$N_a = \frac{V_b \cdot N_b}{V_a} = \frac{38 \text{ cm}^3 \cdot 0,5 \text{ N}}{25 \text{ cm}^3} = 0,76 \text{ N}$$

Calculemos ahora la cantidad de ácido acético existente en 1 litro de la disolución:

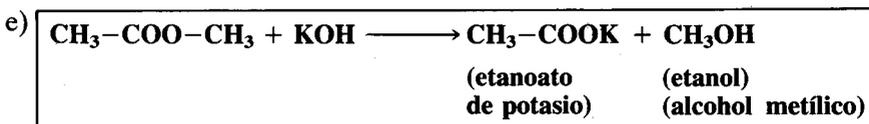
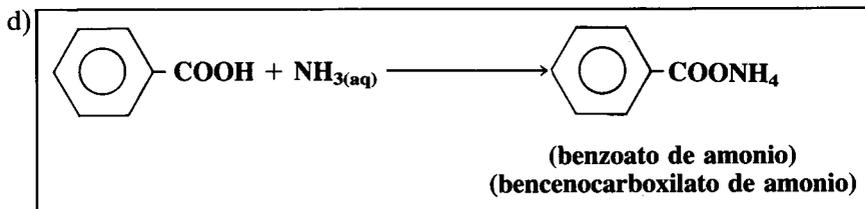
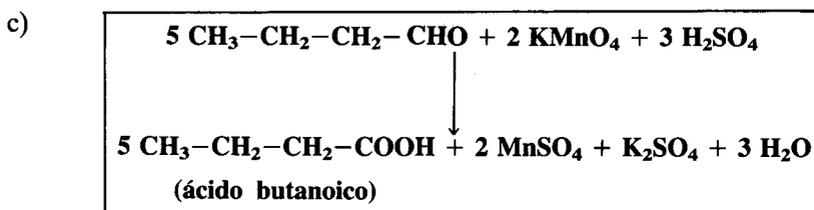
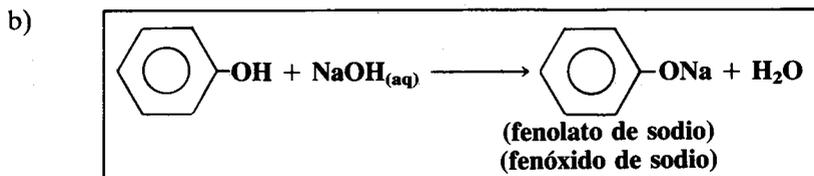
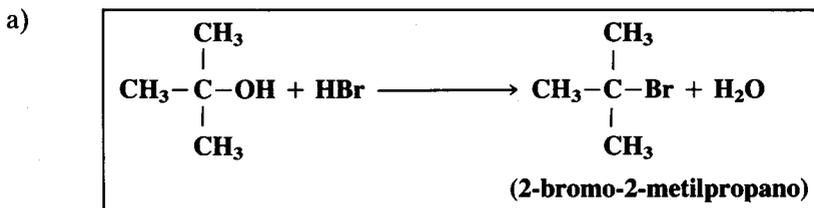
$$1 \text{ l disolución} \cdot \frac{0,76 \text{ eq-g CH}_3\text{-COOH}}{1 \text{ l disolución}} \cdot \frac{60 \text{ g CH}_3\text{-COOH}}{1 \text{ eq-g CH}_3\text{-COOH}} = \boxed{45,6 \text{ gramos de CH}_3\text{-COOH}}$$

- 20.39. (\*) Los compuestos orgánicos oxigenados son mucho más reactivos que los hidrocarburos, de los que se derivan formalmente, a causa de la notable polaridad del enlace C-O (sencillo o doble) y, en su caso, del enlace O-H.

En este sentido, escribanse completas las reacciones que se indican, dando el nombre IUPAC del producto de reacción. (No es necesario ajustar las reacciones.)



**Solución:**



- 20.40. Con objeto de valorar el ácido acético contenido en un vinagre se toman 10 cm<sup>3</sup> de éste y, tras diluir con agua, se añade un indicador. Agregamos a continuación una disolución de sosa cáustica de concentración 40 g/l, apreciándose el viraje del indicador en el momento en que se han vertido 12 cm<sup>3</sup> de sosa. Calcular:
- la concentración del vinagre, en g/l;
  - su concentración molar.

**Solución:**

- a) La normalidad de la disolución de la sosa es:

$$N = \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ disolución}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g NaOH}}{40 \text{ g NaOH}} = 1 \text{ N}$$

y la del vinagre:

$$N_a = \frac{V_b \cdot N_b}{V_a} = \frac{12 \text{ cm}^3 \cdot 1 \text{ N}}{10 \text{ cm}^3} = 1,2 \text{ N}$$

Por tanto, la concentración del vinagre, en g/l, será:

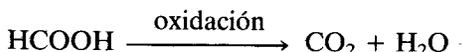
$$1,2 \frac{\text{eq-g CH}_3\text{-COOH}}{\text{l disolución}} \cdot \frac{60 \text{ g CH}_3\text{-COOH}}{1 \text{ eq-g CH}_3\text{-COOH}} = \boxed{72 \frac{\text{g CH}_3\text{-COOH}}{\text{l disolución}}}$$

b) La concentración molar del vinagre es:

$$M = \frac{1,2 \text{ eq-g CH}_3\text{-COOH}}{\text{l disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{-COOH}}{1 \text{ eq-g CH}_3\text{-COOH}} = \boxed{1,2 \text{ M}}$$

20.41. *Explicar el motivo por el que el ácido fórmico es reductor.*

**Solución:** El único ácido monocarboxílico que presenta carácter reductor es el ácido fórmico, HCOOH, que, por la acción del permanganato de potasio, las sales de mercurio (II) o la disolución amoniacal de nitrato de plata, se oxida a dióxido de carbono y agua:



20.42. *0,701 gramos de la sal de plata de un ácido orgánico dicarboxílico originan, por combustión, 0,497 gramos de plata metálica. Hallar la masa molecular del ácido.*

**Solución:** Hallemos, en primer lugar, la masa molecular de la sal. Como 1 mol de sal (M gramos) originan por combustión 2 moles de plata (216 gramos), podemos establecer la siguiente proporción:

$$\frac{0,701 \text{ g sal}}{M} = \frac{0,497 \text{ g Ag}}{216}$$

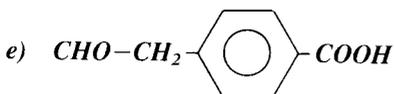
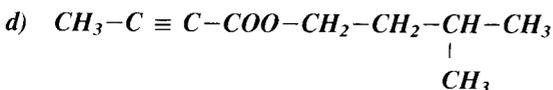
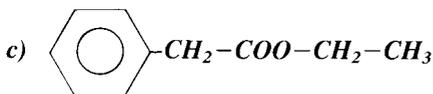
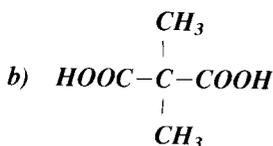
de donde:  $M = 304,6$ .

La masa molecular del ácido será:

$$M' = M_{(\text{sal})} - 2 \cdot A_{(\text{Ag})} + 2 \cdot A_{(\text{H})} = 304,6 - 2 \cdot 108 + 2 \cdot 1 = \boxed{90,6}$$

20.43. *Nombrar los ácidos y ésteres cuyas fórmulas son las siguientes:*





**Solución:**

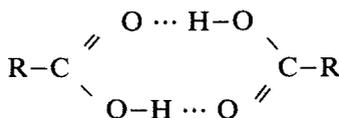
- a) ácido 2,5-octadienodioico;
- b) ácido dimetilpropanodioico;
- c) feniletanoato de etilo;
- d) 2-butinoato de isopentilo;
- e) ácido p-(formilmetil)benzoico.

20.44. Indicar cuáles de las siguientes afirmaciones referentes a los ácidos carboxílicos son ciertas y cuáles falsas:

- a) Los ácidos carboxílicos son débiles y no reaccionan con el amoníaco.
- b) Ningún ácido carboxílico —salvo el metanoico— es oxidable.
- c) La esterificación de un ácido con un alcohol es una reacción muy lenta.
- d) Los ácidos carboxílicos, lo mismo que los aldehídos y las cetonas, experimentan fácilmente reacciones de adición nucleofílica.
- e) Los ácidos carboxílicos se encuentran asociados por enlaces de hidrógeno.

**Solución:**

- a) **Falsa.** Los ácidos carboxílicos son débiles, pero reaccionan con el amoníaco.
- b) **Cierta.** Todos los ácidos carboxílicos son estables frente a los agentes oxidantes, salvo el ácido metanoico que se oxida a dióxido de carbono.
- c) **Cierta.** La reacción de esterificación es lenta, por lo que hay que activarla mediante los catalizadores adecuados.
- d) **Falsa.** Las reacciones características de los ácidos carboxílicos son las de sustitución nucleofílica del grupo  $-\text{OH}$ .
- e) **Cierta.** Los ácidos carboxílicos en estado sólido y líquido se encuentran asociados formando dímeros:



20.45. *Dados los siguientes compuestos: propino; 1-propanol; 2-propanol; propanona y propanal, indicar cuáles pueden dar:*

- a) *por hidratación, una cetona;*
- b) *por oxidación, un aldehído;*
- c) *por hidratación, un aldehído;*
- d) *por oxidación, una cetona;*
- e) *por oxidación, ácido propanoico;*
- f) *por reducción, un alcohol primario;*
- g) *por reducción, un alcohol secundario;*
- h) *un espejo de plata en el ensayo de Tollens;*
- i) *un producto sólido con bisulfito de sodio.*

**Solución:**

- a) propino;
- b) 1-propanol;
- c) ninguno;
- d) 2-propanol;
- e) 1-propanol y propanal;
- f) propanal;
- g) propanona;
- h) propanal;
- i) propanal y propanona.

20.46. *Un ácido dicarboxílico contiene 34,61 % de carbono; 61,54 % de oxígeno y 3,85 % de hidrógeno. El porcentaje de plata en su sal argéntica es 67,92 %. ¿De qué ácido se trata?*

**Solución:** Calcularemos, en primer lugar, la fórmula empírica del ácido:

$$\text{Número relativo de átomos de C} = \frac{34,61}{12} = 2,884$$

$$\text{Número relativo de átomos de O} = \frac{61,54}{16} = 3,85$$

$$\text{Número relativo de átomos de H} = \frac{3,85}{1} = 3,85$$

Reduciendo a la unidad:

$$\text{Número de átomos de C} = \frac{2,884}{2,884} = 1$$

$$\text{Número de átomos de O} = \frac{3,85}{2,884} = 1,335$$

$$\text{Número de átomos de H} = \frac{3,85}{2,884} = 1,335$$

Multiplicando estos números por 3, se obtiene la fórmula empírica del ácido:  $\text{C}_3\text{O}_4\text{H}_4$ . Su fórmula molecular será:  $(\text{C}_3\text{O}_4\text{H}_4)_n \equiv \text{C}_{3n}\text{O}_{4n}\text{H}_{4n}$ , y la

de su sal argéntica:  $C_{3n}O_{4n}H_{4n-2}Ag_2$ . Como el porcentaje de plata en esta sal es del 67,92 %, tenemos:

$$\frac{2 \cdot 108}{3n \cdot 12 + 4n \cdot 16 + 4n - 2 + 2 \cdot 108} \cdot 100 = \frac{216}{104n + 214} \cdot 100 = 67,92$$

de donde:  $n = 1$ . Por consiguiente, la fórmula molecular del ácido es  $C_3O_4H_4$ . Se trata del:



20.47. (\*) *Calcular la masa molecular de un ácido orgánico monocarboxílico de la serie saturada, sabiendo que 1,95 gramos de su sal argéntica originan en la calcinación 1,08 gramos de plata. Deducir la fórmula molecular de dicho ácido y proponer una estructura para el mismo.*

**Solución:** Hallaremos, primeramente, la masa molecular de la sal. Como 1 mol de sal (M gramos) origina por calcinación 1 mol de plata (108 gramos), podemos establecer la siguiente proporción:

$$\frac{1,95 \text{ g sal}}{M} = \frac{1,08 \text{ g Ag}}{108}$$

de donde:  $M = 195$ .

La masa molecular del ácido será:

$$M' = M_{(\text{sal})} - A_{(\text{Ag})} + A_{(\text{H})} = 195 - 108 + 1 = \boxed{88}$$

La fórmula molecular general de todos los ácidos monocarboxílicos es:  $C_nH_{2n}O_2$ , y su masa molecular:

$$M = 12n + 2n + 2 \cdot 16 = 14n + 32$$

En este caso:

$$14n + 32 = 88$$

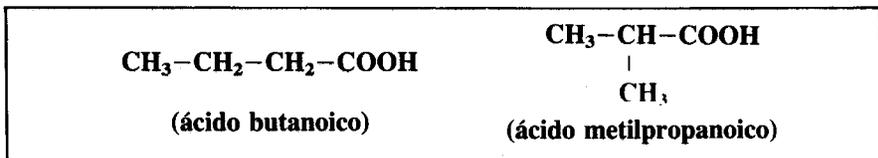
de donde:

$n = 4$

Por tanto, la fórmula molecular del ácido es:



Dos posibles estructuras para este ácido son:



20.48. ¿Cuántos gramos de óxido de calcio se necesitan para reaccionar exactamente con 120 gramos de ácido acético?

Si la sal resultante se calienta en determinadas condiciones, se obtiene acetona. Escribir la reacción que tiene lugar y calcular la cantidad de acetona que se obtendrá.

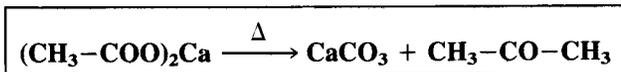
**Solución:** La reacción entre el ácido acético y el óxido de calcio es:



Por tanto:

$$120 \text{ g CH}_3\text{-COOH} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{-COOH}}{60 \text{ g CH}_3\text{-COOH}} \cdot \frac{1 \text{ mol CaO}}{2 \text{ moles CH}_3\text{-COOH}} \cdot \frac{56 \text{ g CaO}}{1 \text{ mol CaO}} = \boxed{56 \text{ gramos de CaO}}$$

Al calentar el acetato de calcio se obtiene acetona, de acuerdo con la reacción:

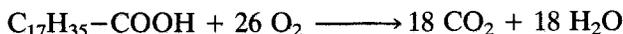


La cantidad de acetona que se obtiene será:

$$120 \text{ g CH}_3\text{-COOH} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{-COOH}}{60 \text{ g CH}_3\text{-COOH}} \cdot \frac{1 \text{ mol } (\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Ca}}{2 \text{ moles CH}_3\text{-COOH}} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{-CO-CH}_3}{1 \text{ mol } (\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Ca}} \cdot \frac{58 \text{ g CH}_3\text{-CO-CH}_3}{1 \text{ mol CH}_3\text{-CO-CH}_3} = \boxed{58 \text{ gramos de CH}_3\text{-CO-CH}_3}$$

20.49. Una vela de 150 gramos de masa está constituida, en su totalidad, por ácido esteárico. ¿Qué volumen de aire (20 % de oxígeno) y de dióxido de carbono (medidos en condiciones normales), y qué masa de vapor de agua, intervienen en su combustión?

**Solución:** La reacción de combustión del ácido esteárico es:



Por consiguiente:

$$150 \text{ g C}_{17}\text{H}_{35}\text{-COOH} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_{17}\text{H}_{35}\text{-COOH}}{284 \text{ g C}_{17}\text{H}_{35}\text{-COOH}} \cdot \frac{26 \text{ moles O}_2}{1 \text{ mol C}_{17}\text{H}_{35}\text{-COOH}} \cdot \frac{22,414 \text{ l O}_2 \text{ (c. n.)}}{1 \text{ mol O}_2} \cdot \frac{100 \text{ l aire}}{20 \text{ l O}_2} = \boxed{1\,359 \text{ litros de aire (c. n.)}}$$

$$150 \text{ g C}_{17}\text{H}_{35}\text{-COOH} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_{17}\text{H}_{35}\text{-COOH}}{284 \text{ g C}_{17}\text{H}_{35}\text{-COOH}} \cdot \frac{18 \text{ moles CO}_2}{1 \text{ mol C}_{17}\text{H}_{35}\text{-COOH}} \cdot \frac{22,414 \text{ l CO}_2 \text{ (c. n.)}}{1 \text{ mol CO}_2} = \boxed{213,1 \text{ litros de CO}_2 \text{ (c. n.)}}$$

$$150 \text{ g C}_{17}\text{H}_{35}\text{-COOH} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_{17}\text{H}_{35}\text{-COOH}}{284 \text{ g C}_{17}\text{H}_{35}\text{-COOH}} \cdot \frac{18 \text{ moles H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_{17}\text{H}_{35}\text{-COOH}} \cdot \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = \boxed{171,1 \text{ gramos de H}_2\text{O}}$$

20.50. Hallar la fórmula de un ácido orgánico monocarboxílico de cadena lineal, tal que 1 gramo de él: -

- se neutraliza con 22,7 cm<sup>3</sup> de una disolución 0,5 N de hidróxido de sodio;
- al arder da origen a 0,818 gramos de agua.

**Solución:** El número de equivalentes-gramo de ácido neutralizado es:

$$22,7 \text{ cm}^3 \text{ disolución NaOH} \cdot \frac{1 \text{ l disolución NaOH}}{1\,000 \text{ cm}^3 \text{ disolución NaOH}} \cdot \frac{0,5 \text{ eq-g NaOH}}{1 \text{ l disolución NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g ácido}}{1 \text{ eq-g NaOH}} = 1,135 \cdot 10^{-2} \text{ eq-g de ácido}$$

Por consiguiente, el peso equivalente del ácido es:

$$P_{\text{eq}} = \frac{1 \text{ g}}{1,135 \cdot 10^{-2} \text{ eq-g}} = 88,1$$

y su masa molecular, dado que se trata de un ácido monocarboxílico:

$$\boxed{M = 88,1}$$

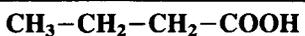
Por otra parte, como 1 gramo del ácido, al arder, da origen a 0,818 gramos de agua, el porcentaje de hidrógeno en el ácido será:

$$\% \text{ H} = \frac{0,818 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ g ácido}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2 \text{ moles H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} \cdot 100 = 9,09 \% \text{ H}$$

y el número de átomos de este elemento que integran su molécula:

$$\text{Número de átomos de H} = \frac{9,09 \cdot 88,1}{1 \cdot 100} = 8$$

Como la fórmula general de todos los ácidos monocarboxílicos es  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ , y en este caso  $2n = 8$ , la fórmula molecular del ácido pedido será:  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ . Ya que el ácido es de cadena lineal, su fórmula semidesarrollada es:



- 20.51. Hallar la fórmula de un éster tal que por hidrólisis produce un ácido que reduce la disolución de Fehling y un alcohol que por oxidación da lugar a ese mismo ácido.

**Solución:** El único ácido reductor es el ácido metanoico (ácido fórmico), y el alcohol del que proviene, por oxidación, el metanol. Por consiguiente, el éster pedido es el:



- 20.52. Para la esterificación del ácido acético con etanol la constante de equilibrio toma el valor 4. ¿Qué cantidad máxima de éster se formará al reaccionar 1,5 moles de ácido acético con 1,5 moles de etanol? ¿Cómo podrá aumentarse la cantidad de éster formada?

**Solución:**

Reacción	$\text{CH}_3-\text{COOH} + \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$			
Moles iniciales	1,5	1,5	0	0
Moles en el equilibrio	$1,5 - x$	$1,5 - x$	$x$	$x$
Concentraciones molares en el equilibrio	$1,5 - x$	$1,5 - x$	$x$	$x$

Aplicando la ley de acción de masas, tenemos:

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{[\text{CH}_3-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3-\text{COOH}] \cdot [\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}]} = \frac{x \cdot x}{(1,5 - x) \cdot (1,5 - x)} = \\ &= \frac{x^2}{(1,5 - x)^2} = 4 \end{aligned}$$

La resolución de esta ecuación conduce a:

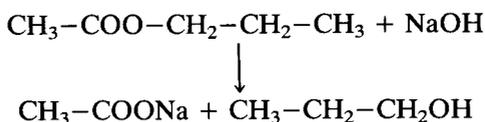
$$x = 1 \text{ mol CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3 \cdot \frac{88 \text{ g CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3}{1 \text{ mol CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3} =$$

$$= \boxed{88 \text{ gramos de CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3}$$

Para aumentar la cantidad de éster formada, es decir, para desplazar el equilibrio hacia la derecha, se debe **eliminar el agua con un agente deshidratante**.

- 20.53. *Se calientan 10 mililitros de disolución de acetato de propilo con 1 gramo de hidróxido de sodio, de forma que se produzca la saponificación completa del éster. Tras enfriar, se neutraliza el exceso de sosa, añadiendo gota a gota una disolución 0,5 N de ácido sulfúrico, gastándose 26 cm<sup>3</sup>. Determinar la concentración de la disolución del éster, en g/l.*

**Solución:** La reacción de saponificación es:



Hemos añadido:

$$1 \text{ g NaOH} \cdot \frac{1 \text{ eq-g NaOH}}{40 \text{ g NaOH}} = 0,025 \text{ eq-g de NaOH}$$

siendo el número de equivalentes-gramo en exceso:

$$26 \text{ cm}^3 \text{ disolución H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1 \text{ l disolución H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ 000 cm}^3 \text{ disolución H}_2\text{SO}_4} \cdot$$

$$\cdot \frac{0,5 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ l disolución H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ eq-g NaOH}}{1 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4} = 0,013 \text{ eq-g de NaOH}$$

Por tanto, el número de equivalentes-gramo de NaOH empleados en la saponificación del éster es:

$$0,025 \text{ eq-g NaOH} - 0,013 \text{ eq-g NaOH} = 0,012 \text{ eq-g NaOH}$$

que corresponden a 0,012 eq-g de CH<sub>3</sub>-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>.

En consecuencia, la concentración de la disolución del éster será:

$$\frac{0,012 \text{ eq-g CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3}{10 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{1 \text{ 000 ml disolución}}{1 \text{ l disolución}}$$

$$\cdot \frac{102 \text{ g CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3}{1 \text{ mol CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3} = \boxed{122,4 \text{ g éster/litro disolución}}$$

- 20.54. a) ¿Cuál es la fórmula molecular de una sustancia, integrada por carbono, hidrógeno y oxígeno, que posee solamente la función éster (una vez) y cuya densidad respecto al aire es 4,01?
- b) ¿Cuál es la fórmula semidesarrollada de dicho éster integrada por carbono, hidrógeno y oxígeno, que posee solamente la función éster (una vez) y cuya densidad respecto al aire es 4,01?
- b) ¿Cuál es la fórmula semidesarrollada de dicho éster, sabiendo que tratado con hidróxido de potasio da una sal cuyo peso es los 28/29 del suyo?

**Solución:**

- a) La fórmula general de los ésteres (que son isómeros de los ácidos monocarboxílicos saturados) es:  $C_nH_{2n}O_2$ , y su masa molecular:

$$M = 12n + 2n + 2 \cdot 16 = 14n + 32$$

En este caso el valor de la masa molecular es:

$$M = 4,01 \cdot 28,96 \approx 116$$

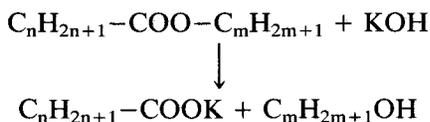
Por consiguiente:  $14n + 32 = 116$ , de donde  $n = 6$ .

**La fórmula molecular de la sustancia es  $C_6H_{12}O_2$ .**

- b) La fórmula del éster se puede desglosar de la manera siguiente:



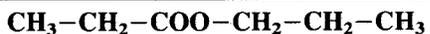
Su reacción de saponificación con el hidróxido de potasio será:



Como el peso de la sal es los 28/29 del éster, podemos plantear la ecuación:

$$\frac{12n + 2n + 1 + 12 + 2 \cdot 16 + 39}{116} = \frac{28}{29}$$

que resuelta nos da:  $n = 2$ . Se deduce, por consiguiente, que  $m = 3$ , con lo que la fórmula semidesarrollada del éster será:



- 20.55. Se desean obtener 100 gramos de acetato de etilo. ¿Cuántos gramos de ácido acético serán necesarios si el rendimiento de la reacción es del 50 %?

**Solución:** La reacción de esterificación del ácido acético con el etanol es:





$$\frac{1 \text{ mol CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}{1 \text{ mol CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3} \cdot \frac{46 \text{ g CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}{1 \text{ mol CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} =$$

$$= \boxed{78,4 \text{ gramos de CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}$$

- 20.58. *Al reaccionar un alcohol primario con ácido acético, en presencia de ácido sulfúrico concentrado, se produce un éster que contiene un 31,4 % de oxígeno. ¿De qué alcohol se trata?*

**Solución:** Sea  $C_nH_{2n+1}OH$  la fórmula del alcohol. El éster que forma al reaccionar con el ácido acético es:  $CH_3-COO-C_nH_{2n+1}$ , siendo su masa molecular:  $M = 12 + 3 + 12 + 2 \cdot 16 + 12n + 2n + 1 = 14n + 60$ .

Como su porcentaje en oxígeno es del 31,4 %, podemos establecer la siguiente relación:

$$\frac{32}{14n + 60} \cdot 100 = 31,4$$

de donde:  $n = 3$ . Por consiguiente, la fórmula molecular del alcohol es  $C_3H_7OH$ , y, como se trata de un alcohol primario, su fórmula semidesarrollada será:



- 20.59. *¿Qué diferencias existen entre ésteres, grasas y aceites?*

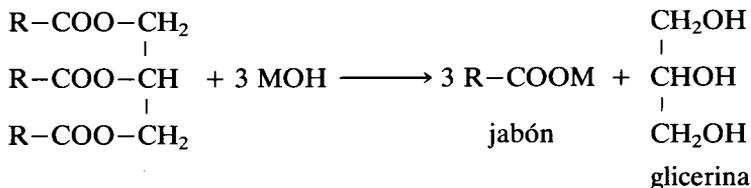
**Solución:** Los ésteres son compuestos orgánicos que provienen de la reacción entre un ácido y un alcohol o fenol, con eliminación de agua (**reacción de esterificación**).

Las **grasas** son los ésteres triglicéridos de los ácidos grasos superiores, especialmente el palmítico, el esteárico y el oleico.

Los **jabones** son las sales alcalinas de los ácidos grasos superiores.

- 20.60. *¿Qué es un jabón?*

**Solución:** Los jabones son las sales alcalinas de los ácidos grasos superiores, que se obtienen por saponificación de las grasas:

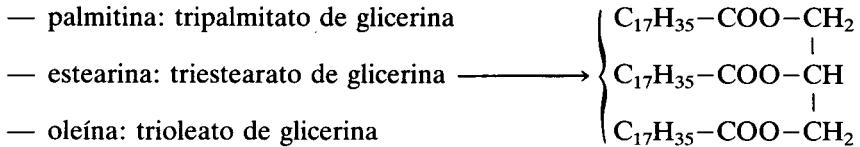


donde **M** representa un metal alcalino.

Las sales de sodio constituyen los jabones sólidos y, las de potasio, los blandos.

20.61. *¿Qué son las grasas? ¿Tienen algo que ver con el propanotriol? Escribir el nombre científico y la fórmula de alguna grasa.*

**Solución:** Las grasas son los ésteres triglicéridos de los ácidos grasos superiores, especialmente el palmítico, el esteárico y el oleico. Estos ácidos reaccionan con la glicerina (propanotriol) para originar los siguientes ésteres:



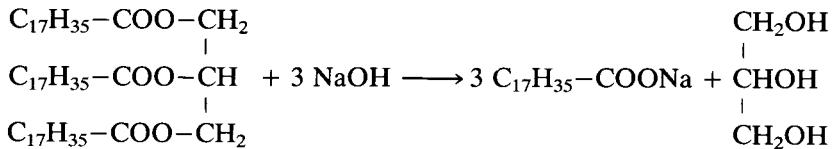
A título de ejemplo se muestra la fórmula de la estearina (triestearato de glicerina).

20.62. *Calcular:*

- las cantidades de estearina y de hidróxido de sodio necesarias para obtener por saponificación 5 kg de jabón (estearato de sodio), suponiendo que el rendimiento del proceso sea del 80 %;
- la cantidad de glicerina obtenida.

**Solución:**

- La reacción de saponificación de la estearina es:



Por tanto:

$$\begin{aligned}
 & 5 \text{ kg C}_{17}\text{H}_{35}\text{—COONa} \cdot \frac{1 \text{ 000 g C}_{17}\text{H}_{35}\text{—COONa}}{1 \text{ kg C}_{17}\text{H}_{35}\text{—COONa}} \cdot \\
 & \frac{1 \text{ mol C}_{17}\text{H}_{35}\text{—COONa}}{306 \text{ g C}_{17}\text{H}_{35}\text{—COONa}} \cdot \frac{1 \text{ mol (C}_{17}\text{H}_{35}\text{—COO)}_3\text{C}_3\text{H}_5}{3 \text{ moles C}_{17}\text{H}_{35}\text{—COONa}} \cdot \\
 & \frac{890 \text{ g (C}_{17}\text{H}_{35}\text{—COO)}_3\text{C}_3\text{H}_5}{1 \text{ mol (C}_{17}\text{H}_{35}\text{—COO)}_3\text{C}_3\text{H}_5} \cdot \frac{100}{80} \cdot \\
 & \frac{1 \text{ kg (C}_{17}\text{H}_{35}\text{—COO)}_3\text{C}_3\text{H}_5}{1 \text{ 000 g (C}_{17}\text{H}_{35}\text{—COO)}_3\text{C}_3\text{H}_5} = \boxed{6,06 \text{ kg de estearina}}
 \end{aligned}$$

$$5 \text{ kg C}_{17}\text{H}_{35}\text{—COONa} \cdot \frac{1 \text{ 000 g C}_{17}\text{H}_{35}\text{—COONa}}{1 \text{ kg C}_{17}\text{H}_{35}\text{—COONa}}$$

$$\frac{1 \text{ mol } C_{17}H_{35}-COONa}{306 \text{ g } C_{17}H_{35}-COONa} \cdot \frac{3 \text{ moles NaOH}}{3 \text{ moles } C_{17}H_{35}-COONa} \cdot \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} \cdot \frac{100}{80} \cdot \frac{1 \text{ kg NaOH}}{1\,000 \text{ g NaOH}} = \boxed{0,817 \text{ kg de NaOH}}$$

b)

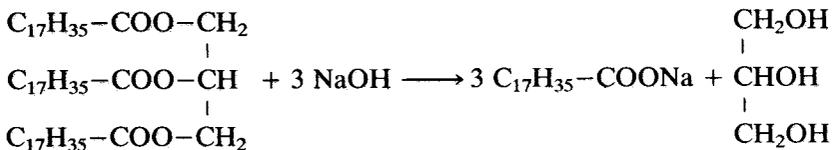
$$\frac{5 \text{ kg } C_{17}H_{35}-COONa}{1 \text{ kg } C_{17}H_{35}-COONa} \cdot \frac{1\,000 \text{ g } C_{17}H_{35}-COONa}{1 \text{ kg } C_{17}H_{35}-COONa} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_{17}H_{35}-COONa}{306 \text{ g } C_{17}H_{35}-COONa} \cdot \frac{1 \text{ mol } CH_2OH-CHOH-CH_2OH}{3 \text{ moles } C_{17}H_{35}-COONa} \cdot \frac{92 \text{ g } CH_2OH-CHOH-CH_2OH}{1 \text{ mol } CH_2OH-CHOH-CH_2OH} \cdot \frac{1 \text{ kg } CH_2OH-CHOH-CH_2OH}{1\,000 \text{ g } CH_2OH-CHOH-CH_2OH} = \boxed{0,5 \text{ kg de glicerina}}$$

20.63. Se saponifican con sosa 5 kg de estearina pura. Suponiendo que el rendimiento de tal proceso sea del 75 %, calcular:

- a) la cantidad de hidróxido de sodio necesaria;  
 b) las cantidades de estearato de sodio y de glicerina obtenidas.

**Solución:**

- a) La reacción de saponificación de la estearina es:



Por lo tanto:

$$\frac{5 \text{ kg } (C_{17}H_{35}-COO)_3C_3H_5}{1 \text{ kg } (C_{17}H_{35}-COO)_3C_3H_5} \cdot \frac{1\,000 \text{ g } (C_{17}H_{35}-COO)_3C_3H_5}{1 \text{ kg } (C_{17}H_{35}-COO)_3C_3H_5} \cdot \frac{1 \text{ mol } (C_{17}H_{35})_3C_3H_5}{890 \text{ g } (C_{17}H_{35})_3C_3H_5} \cdot \frac{3 \text{ moles NaOH}}{1 \text{ mol } (C_{17}H_{35}-COO)_3C_3H_5} \cdot \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ kg NaOH}}{1\,000 \text{ g NaOH}} = \boxed{0,674 \text{ kg de NaOH}}$$

b)

$$\frac{5 \text{ kg } (C_{17}H_{35}-COO)_3C_3H_5}{1 \text{ kg } (C_{17}H_{35}-COO)_3C_3H_5} \cdot \frac{1\,000 \text{ g } (C_{17}H_{35}-COO)_3C_3H_5}{1 \text{ kg } (C_{17}H_{35}-COO)_3C_3H_5}$$

$$\begin{aligned} & \cdot \frac{1 \text{ mol } (\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5}{890 \text{ g } (\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5} \cdot \frac{3 \text{ moles } \text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{COONa}}{1 \text{ mol } (\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5} \\ & \cdot \frac{306 \text{ g } \text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{COONa}}{1 \text{ mol } \text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{COONa}} \cdot \frac{1 \text{ kg } \text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{COONa}}{1\,000 \text{ g } \text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{COONa}} \cdot \frac{75}{100} = \\ & = \boxed{3,868 \text{ kg de } \text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{COONa}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & 5 \text{ kg } (\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \frac{1\,000 \text{ g } (\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5}{1 \text{ kg } (\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5} \\ & \cdot \frac{1 \text{ mol } (\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5}{890 \text{ g } (\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}}{1 \text{ mol } (\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5} \\ & \cdot \frac{92 \text{ g } \text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}}{1 \text{ mol } \text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}} \\ & \cdot \frac{1 \text{ kg } \text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}}{1\,000 \text{ g } \text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}} \cdot \frac{75}{100} = \\ & = \boxed{0,388 \text{ kg de glicerina}} \end{aligned}$$

20.64. Para saponificar 15,50 gramos de una grasa añadimos 120 cm<sup>3</sup> de una disolución 0,4 M de hidróxido de potasio, precisándose a continuación 2,8 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico 0,5 N para neutralizar el exceso de base añadido. ¿Cuántos miligramos de hidróxido de potasio se necesitan para saponificar 1 gramo de grasa (índice de saponificación)?

**Solución:** Para la saponificación hemos añadido:

$$\begin{aligned} & 120 \text{ cm}^3 \text{ disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1\,000 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{0,4 \text{ moles KOH}}{1 \text{ l disolución}} \\ & \cdot \frac{1 \text{ eq-g KOH}}{1 \text{ mol KOH}} = 0,048 \text{ eq-g de KOH} \end{aligned}$$

El número de equivalentes-gramo de KOH en exceso es:

$$\begin{aligned} & 2,8 \text{ cm}^3 \text{ disolución HCl} \cdot \frac{1 \text{ l disolución HCl}}{1\,000 \text{ cm}^3 \text{ disolución HCl}} \\ & \cdot \frac{0,5 \text{ eq-g HCl}}{1 \text{ l disolución HCl}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g KOH}}{1 \text{ eq-g HCl}} = 0,0014 \text{ eq-g de KOH} \end{aligned}$$

Por consiguiente, se emplearon en la saponificación:

$$0,048 \text{ eq-g} - 0,0014 \text{ eq-g} = 0,0466 \text{ eq-g de KOH}$$

El número de miligramos de KOH necesarios para saponificar 1 gramo de grasa es:

$$1 \text{ g grasa} \cdot \frac{0,0466 \text{ eq-g KOH}}{15,50 \text{ g grasa}} \cdot \frac{56,1 \text{ g KOH}}{1 \text{ eq-g KOH}} \cdot \frac{1 \text{ 000 mg KOH}}{1 \text{ g KOH}} =$$

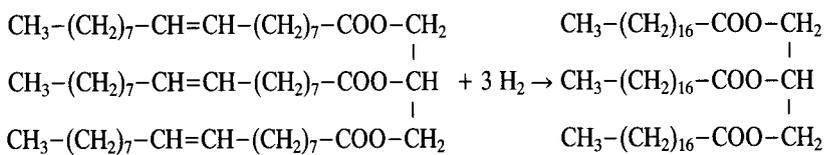
$$= \boxed{168,7 \text{ mg KOH}}$$

20.65. Disponemos de una muestra de 10 gramos de oleína. Calcular:

- ¿Cuántos  $\text{cm}^3$  de hidrógeno, en condiciones normales, serán necesarios para la hidrogenación catalítica completa de dicha muestra?
- ¿Cuántos  $\text{cm}^3$  de disolución 1 N de hidróxido de potasio serán necesarios para saponificar esa muestra?
- ¿Qué cantidad de jabón se obtendrá?
- ¿Cuál es el índice de saponificación de ese aceite?

**Solución:**

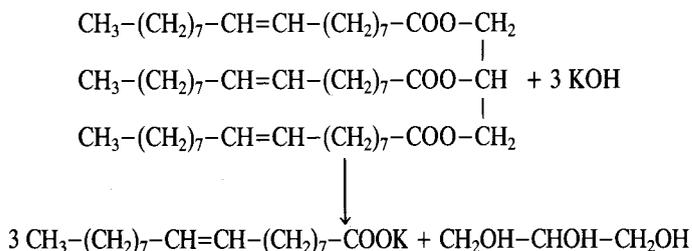
- a) La reacción de hidrogenación de la oleína es:



Por consiguiente:

$$10 \text{ g oleína} \cdot \frac{1 \text{ mol oleína}}{884 \text{ g oleína}} \cdot \frac{3 \text{ moles H}_2}{1 \text{ mol oleína}} \cdot \frac{22,414 \text{ l H}_2 \text{ (c. n.)}}{1 \text{ mol H}_2} \cdot \frac{1 \text{ 000 cm}^3 \text{ H}_2 \text{ (c. n.)}}{1 \text{ l H}_2 \text{ (c. n.)}} = \boxed{760,7 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \text{ (c. n.)}}$$

- b) La saponificación de la oleína tiene lugar de acuerdo con la reacción:



Por tanto:

$$10 \text{ g oleína} \cdot \frac{1 \text{ mol oleína}}{884 \text{ g oleína}} \cdot \frac{3 \text{ moles KOH}}{1 \text{ mol oleína}} \cdot$$

$$\frac{1 \text{ eq-g KOH}}{1 \text{ mol KOH}} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1 \text{ eq-g KOH}} \cdot \frac{1 \text{ 000 cm}^3 \text{ disolución}}{1 \text{ l disolución}} =$$

$$= \boxed{33,9 \text{ cm}^3 \text{ KOH 1 N}}$$

c)

$$10 \text{ g oleína} \cdot \frac{1 \text{ mol oleína}}{884 \text{ g oleína}} \cdot \frac{3 \text{ moles C}_{17}\text{H}_{33}\text{-COOH}}{1 \text{ mol oleína}} \cdot$$

$$\frac{320,1 \text{ g C}_{17}\text{H}_{33}\text{-COOK}}{1 \text{ mol C}_{17}\text{H}_{33}\text{-COOK}} =$$

$$= \boxed{10,86 \text{ gramos de C}_{17}\text{H}_{33}\text{-COOK (jabón)}}$$

d) Calculemos, por último, el índice de saponificación del aceite (número de miligramos de hidróxido de potasio necesarios para saponificar 1 gramo de aceite):

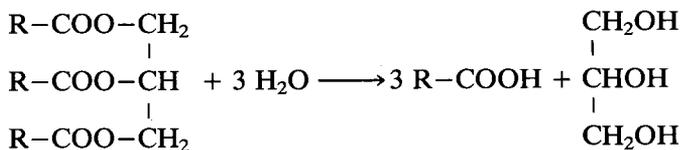
$$1 \text{ g oleína} \cdot \frac{1 \text{ mol oleína}}{884 \text{ g oleína}} \cdot \frac{3 \text{ moles KOH}}{1 \text{ mol oleína}} \cdot \frac{56,1 \text{ g KOH}}{1 \text{ mol KOH}} \cdot$$

$$\frac{1 \text{ 000 mg KOH}}{1 \text{ g KOH}} = 190,4 \text{ mg de KOH}$$

El índice de saponificación del aceite es 190,4.

20.66. ¿Qué cantidades de palmitina, estearina y oleína, con un 60 % de riqueza, se deben hidrolizar para obtener 1 mol de cada uno de los ácidos palmítico, esteárico y oleico?

**Solución:** La hidrólisis de las grasas puede representarse, en general, mediante la reacción:



Las masas moleculares de la palmitina, estearina y oleína son, respectivamente, 806, 890 y 884. Por lo tanto:

$$1 \text{ mol ácido palmítico} \cdot \frac{1 \text{ mol palmitina}}{3 \text{ moles ácido palmítico}} \cdot$$

$$\frac{806 \text{ g palmitina}}{1 \text{ mol palmitina}} \cdot \frac{100}{60} = \boxed{447,8 \text{ gramos de palmitina}}$$

$$1 \text{ mol ácido esteárico} \cdot \frac{1 \text{ mol estearina}}{3 \text{ moles ácido esteárico}} \cdot \frac{890 \text{ g estearina}}{1 \text{ mol estearina}} \cdot \frac{100}{60} = \boxed{494,4 \text{ gramos de estearina}}$$

$$1 \text{ mol ácido oleico} \cdot \frac{1 \text{ mol oleína}}{3 \text{ moles ácido oleico}} \cdot \frac{884 \text{ g oleína}}{1 \text{ mol oleína}} \cdot \frac{100}{60} = \boxed{491,1 \text{ gramos de oleína}}$$

20.67. La dinamita contiene 75 % de nitroglicerina. ¿Qué volumen de nitrógeno a 27 °C y 1 atm se desprende al estallar 2 kg de dinamita? La reacción es:



**Solución:** El número de moles de nitrógeno que se desprenden es:

$$2 \text{ kg dinamita} \cdot \frac{1 \text{ 000 g dinamita}}{1 \text{ kg dinamita}} \cdot \frac{75 \text{ g C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3}{100 \text{ g dinamita}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3}{227 \text{ g C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3} \cdot \frac{6 \text{ moles N}_2}{4 \text{ moles C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3} = 9,91 \text{ moles de N}_2$$

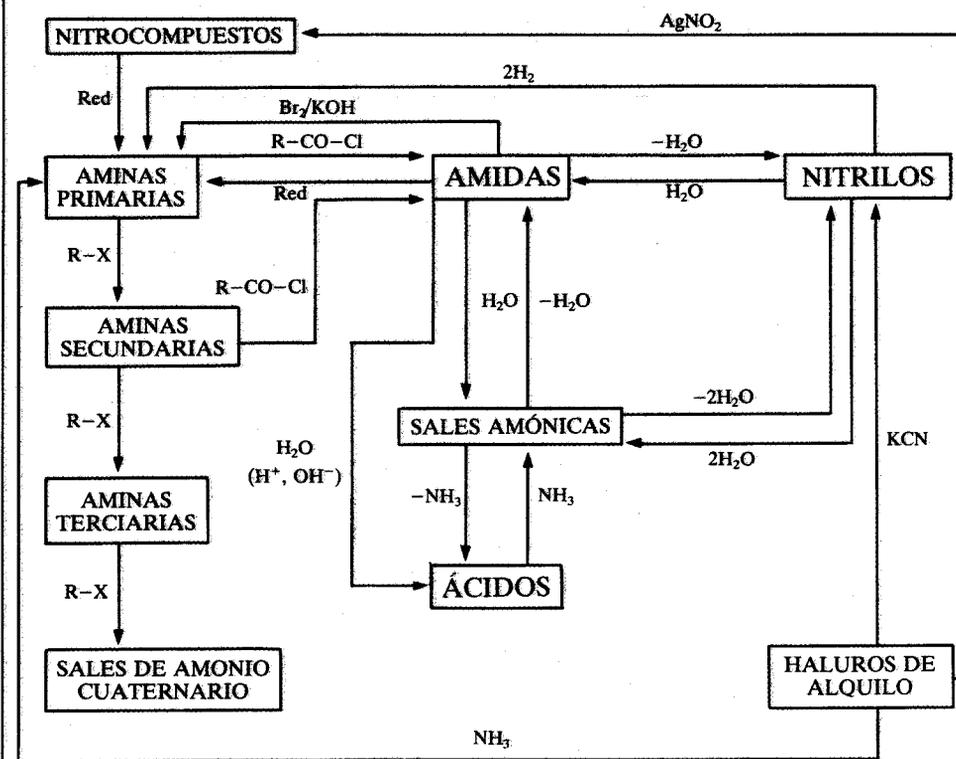
y el volumen que ocupan a 27 °C y 1 atm:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{9,91 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = \boxed{243,8 \text{ litros de N}_2}$$

# 21. COMPUESTOS NITROGENADOS DEL CARBONO

## FORMULARIO-RESUMEN

### Relación entre los compuestos nitrogenados del carbono

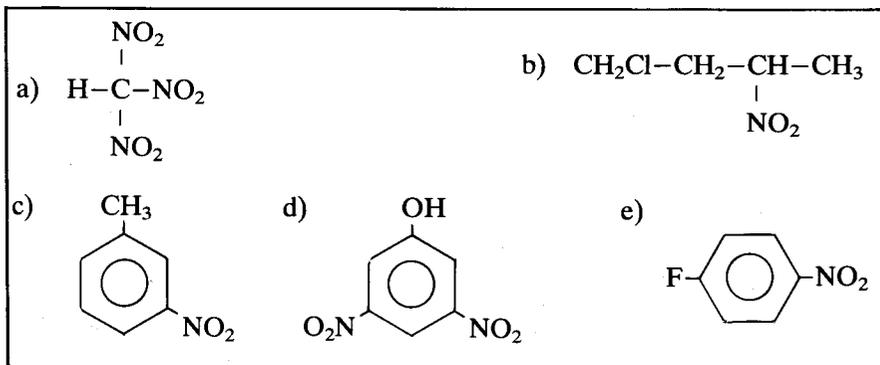


## 21. COMPUESTOS NITROGENADOS DEL CARBONO

21.1. Escribir las fórmulas de los siguientes nitrocompuestos:

- |                           |                          |
|---------------------------|--------------------------|
| a) trinitrometano;        | d) 3,5-dinitrofenol;     |
| b) 1-cloro-3-nitrobutano; | e) p-fluoronitrobenzeno. |
| c) m-nitrotolueno;        |                          |

**Solución:**



21.2. De los siguientes abonos nitrogenados: urea, nitrato de amonio y sulfato de amonio, ¿cuál es más rico en nitrógeno?

**Solución:**

— Para la urea,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ :

$$M = 12 + 16 + 2 \cdot 14 + 4 \cdot 1 = 60$$

$$\% \text{ N} = \frac{28}{60} \cdot 100 = 46,67 \% \text{ de N}$$

— Para el nitrato de amonio,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :

$$M = 2 \cdot 14 + 3 \cdot 16 + 4 \cdot 1 = 80$$

$$\% \text{ N} = \frac{28}{80} \cdot 100 = 35,00 \% \text{ de N}$$

— Para el sulfato de amonio,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ :

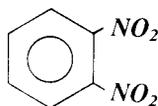
$$M = 2 \cdot 14 + 8 \cdot 1 + 32 + 4 \cdot 16 = 132$$

$$\% \text{ N} = \frac{28}{132} \cdot 100 = 21,21 \% \text{ de N}$$

Por tanto, el abono más rico en nitrógeno es la urea.

21.3. Nombrar los nitroderivados siguientes:

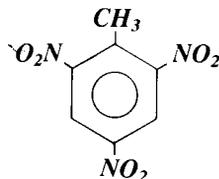
a)



b)



c)



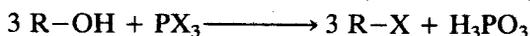
**Solución:**

- a) 1,2-dinitrobenzeno; O-dinitrobenzeno.  
 b) 1,4-dinitrobenzeno; p-dinitrobenzeno.  
 d) 2,4,6-trinitrotolueno.

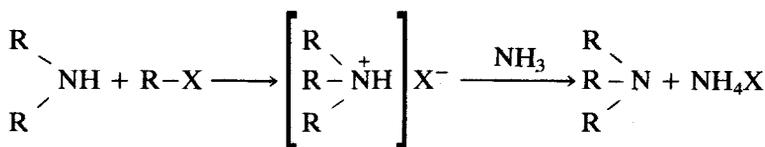
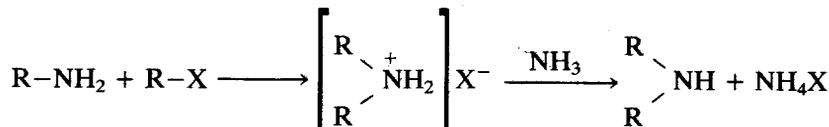
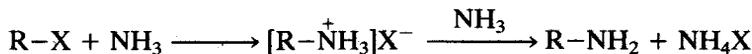
21.4. Explicar cómo se puede obtener una amina a partir de un alcohol.

**Solución:** Pueden emplearse para ello distintos procedimientos, entre los que citaremos los siguientes:

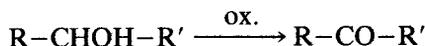
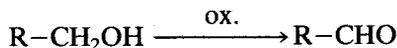
- a) • Reducción del alcohol al derivado halogenado correspondiente:



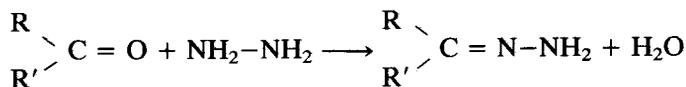
- Tratamiento del haluro obtenido con amoníaco:



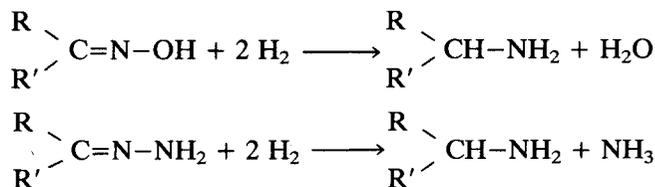
- b) • Oxidación del alcohol al aldehído o cetona correspondiente:



- Formación de la oxima o hidrazona:



- Reducción de la oxima o hidrazona:



- c) Deshidratación catalítica de una mezcla de amoníaco y del alcohol:



Se emplean óxido de aluminio o cloruro de cinc como catalizadores, a la temperatura de 400 °C.

- 21.5. ¿Cuántos gramos de fenilamina se pueden obtener por reducción de 100 gramos de nitrobeneno?

**Solución:** La reacción de reducción del nitrobeneno a fenilamina (anilina) es la siguiente:



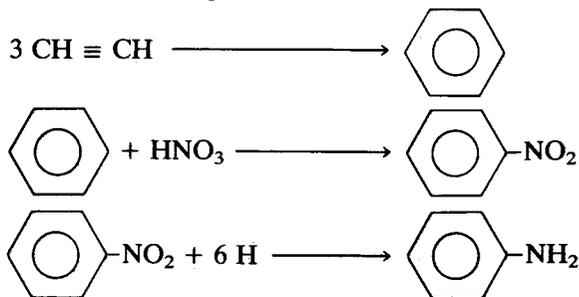
Por lo tanto:

$$100 \text{ g C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2}{123 \text{ g C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2} \cdot \frac{93 \text{ g C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2} = \boxed{75,6 \text{ gramos de fenilamina}}$$

- 21.6. Haciendo pasar acetileno por un tubo al rojo, se convierte en benceno. Si este benceno obtenido se trata con ácido nítrico se obtiene nitrobeneno que, por reducción, se transforma en fenilamina (anilina).

Escribir las reacciones que han tenido lugar en estos procesos y calcular, supuestos rendimientos del 100 %, qué cantidad de anilina se obtendrá a partir de 1 kg de acetileno.

**Solución:** Las reacciones que sucesivamente tienen lugar son:

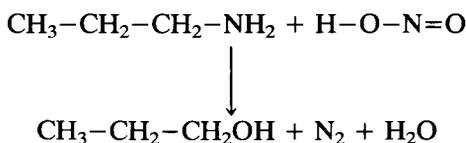


Por tanto:

$$\begin{aligned}
 & 1 \text{ kg CH} \equiv \text{CH} \cdot \frac{1 \text{ 000 g CH} \equiv \text{CH}}{1 \text{ kg CH} \equiv \text{CH}} \cdot \frac{1 \text{ mol CH} \equiv \text{CH}}{26 \text{ g CH} \equiv \text{CH}} \cdot \\
 & \cdot \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_6}{3 \text{ moles CH} \equiv \text{CH}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_6} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2} \cdot \\
 & \cdot \frac{93 \text{ g C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2} \cdot \frac{1 \text{ kg C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2}{1 \text{ 000 g C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2} = \boxed{1,19 \text{ kg de anilina}}
 \end{aligned}$$

21.7. ¿Qué volumen de nitrógeno, medido en condiciones normales, se obtiene al reaccionar 1 gramo de propilamina con ácido nitroso?

**Solución:** La propilamina reacciona con el ácido nitroso de acuerdo con la ecuación:

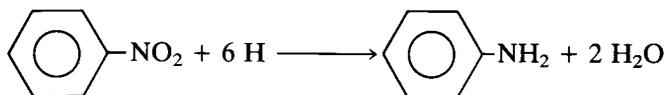


Por consiguiente:

$$\begin{aligned}
 V_{\text{N}_2 \text{ (c. n.)}} &= 1 \text{ g CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2 \cdot \\
 & \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2}{59 \text{ g CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol N}_2}{1 \text{ mol CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2} \cdot \\
 & \cdot \frac{22,414 \text{ l N}_2 \text{ (c. n.)}}{1 \text{ mol N}_2} = \boxed{0,38 \text{ litros de N}_2 \text{ (c. n.)}}
 \end{aligned}$$

21.8. Se desea obtener 1 kg de anilina por reducción del nitrobenzeno. Calcular la mínima cantidad de hierro necesaria para obtener, por ataque con ácido clorhídrico, el hidrógeno necesario para tal reducción.

**Solución:** La reducción del nitrobenzeno a anilina se verifica de acuerdo con la ecuación:



El hidrógeno atómico necesario para la reducción se puede obtener por reacción del hierro con ácido clorhídrico:



Por tanto:

$$1 \text{ kg anilina} \cdot \frac{1\,000 \text{ g anilina}}{1 \text{ kg anilina}} \cdot \frac{1 \text{ mol anilina}}{93 \text{ g anilina}} \cdot \frac{6 \text{ moles H}}{1 \text{ mol anilina}} \cdot \frac{1 \text{ mol Fe}}{2 \text{ moles H}} \cdot \frac{55,847 \text{ g Fe}}{1 \text{ mol Fe}} \cdot \frac{1 \text{ kg Fe}}{1\,000 \text{ g Fe}} = \boxed{1,8 \text{ kg de Fe}}$$

21.9. ¿Cuáles son:

- la amina primaria más sencilla que presenta isomería óptica?;
- la amina secundaria más sencilla que presenta isomería óptica?;
- la amina terciaria más sencilla que presenta isomería óptica?

**Solución:**

	Amina más sencilla con isomería óptica	Fórmula	Nombre
a)	Primaria	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-NH}_2$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$	sec-butilamina
b)	Secundaria	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-NH-CH}_3$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$	N-metilsec-butilamina
c)	Terciaria	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-N-(CH}_3)_2$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$	N,N-dimetilsec-butilamina

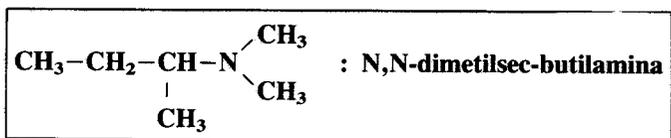
21.10. De las aminas de fórmula molecular  $C_6H_{15}N$ , ¿cuáles, tratadas con ácido nitroso, conducen a un alcohol? ¿Cuáles, siendo ópticamente activas, no reaccionan con ácido nitroso?

**Solución:** Dan origen a un alcohol las aminas primarias, que son las siguientes:

Fórmula	Nombre
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	n-hexilamina
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-NH}_2$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$	1-metilpentilamina
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-NH}_2$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$	2-metilpentilamina
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$	3-metilpentilamina

Fórmula	Nombre
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	4-metilpentilamina
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1,1-dimetilbutilamina
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{NH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	1,2-dimetilbutilamina
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	2,3-dimetilbutilamina
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{NH}_2 \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	1,3-dimetilbutilamina
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,2-dimetilbutilamina
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3,3-dimetilbutilamina
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	1-etilbutilamina
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	2-etilbutilamina
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	1-etil-1-metilpropilamina
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{NH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	1-etil-2-metilpropilamina

No reaccionan con ácido nitroso las aminas terciarias. La única amina terciaria de fórmula molecular  $C_6H_{15}N$ , y que es ópticamente activa es:



- 21.11. Ordenar los siguientes compuestos de menor a mayor basicidad: a) trietilamina; b) anilina; c) m-nitroanilina.

**Solución:** Las aminas primarias son bases más fuertes que las aromáticas. Por otra parte, la m-nitroanilina es una base más débil que la anilina, a causa del efecto desactivante del grupo nitro en posición meta. Por tanto, la ordenación de los anteriores compuestos según su basicidad creciente es:



- 21.12. Escribir la fórmula semidesarrollada de una amina ópticamente activa que no reacciona con ácido nitroso y cuya composición centesimal es: 71,3 % de carbono, 14,8 % de hidrógeno y 13,8 % de nitrógeno.

**Solución:** Hallemos, en primer lugar, la fórmula empírica de la amina:

$$\text{Número relativo de átomos de C} = \frac{71,3}{12} = 5,94$$

$$\text{Número relativo de átomos de H} = \frac{14,8}{1} = 14,8$$

$$\text{Número relativo de átomos de N} = \frac{13,8}{14} = 0,986$$

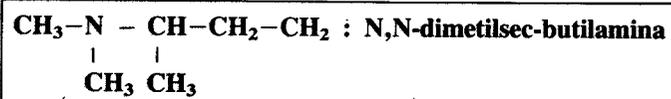
Reduciendo a la unidad:

$$\text{Número de átomos de C} = \frac{5,94}{0,986} \approx 6$$

$$\text{Número de átomos de H} = \frac{14,8}{0,986} \approx 15$$

$$\text{Número de átomos de N} = \frac{0,986}{0,986} = 1$$

Luego la fórmula empírica de la amina es:  $C_6H_{15}N$ . Como esta amina no reacciona con el ácido nitroso, se trata de una amina terciaria. La única amina terciaria ópticamente activa de fórmula  $C_6H_{15}N$  es:





- 21.15. La composición centesimal de cierta sustancia, A, de carácter básico es: 61,02 % de carbono, 15,25 % de hidrógeno y 23,73 % de nitrógeno. Al tratarla con ácido nitroso se convierte en un alcohol B, y se desprende nitrógeno. Por oxidación suave, B se transforma en otra sustancia, C, no reductora y de masa molecular 58. Identificar las sustancias A, B y C.

**Solución:** Hallaremos, primeramente, la fórmula empírica de A:

$$\text{Número relativo de átomos de C} = \frac{61,02}{12} = 5,085$$

$$\text{Número relativo de átomos de H} = \frac{15,25}{1} = 15,25$$

$$\text{Número relativo de átomos de N} = \frac{23,73}{14} = 1,695$$

Reduciendo a la unidad:

$$\text{Número de átomos de C} = \frac{5,085}{1,695} = 3$$

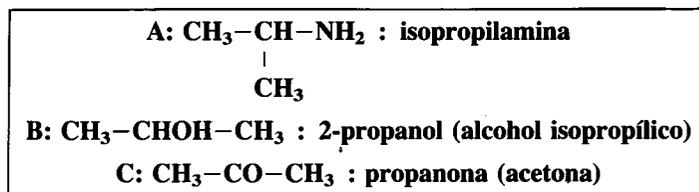
$$\text{Número de átomos de H} = \frac{15,25}{1,695} = 9$$

$$\text{Número de átomos de N} = \frac{1,695}{1,695} = 1$$

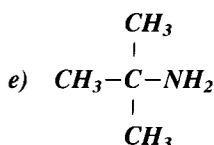
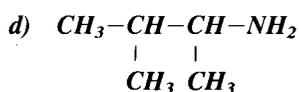
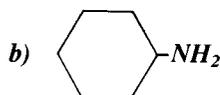
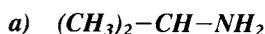
Por consiguiente, la fórmula empírica de A es  $C_3H_9N$ .

Esta fórmula corresponde a una amina. Como por tratamiento con ácido nitroso origina un alcohol, dicha amina ha de ser primaria. El alcohol, B, es secundario, puesto que por oxidación suave da lugar a una sustancia no reductora, C, que ha de tratarse de una cetona. Esta cetona es la propanona, ya que su masa molecular es 58; el alcohol que la origina es el 2-propanol, y la amina inicial, la isopropilamina.

En resumen:



- 21.16. Nombrar las siguientes aminas:



**Solución:**

- a) isopropilamina;                      d) 1,2-dimetilpropilamina;  
 b) ciclohexilamina;                    e) terc-butilamina.  
 c) 1-propenilamina;

21.17. Hallar la fórmula molecular de una sustancia orgánica que contiene carbono, hidrógeno y nitrógeno, y tal que:

- a) su densidad de vapor respecto al hidrógeno es 36,02;  
 b) 0,500 gramos de ella dieron origen, por combustión, a 1,206 gramos de dióxido de carbono y 0,678 gramos de agua;  
 c) 0,400 gramos originaron 66,8 cm<sup>3</sup> de nitrógeno, medidos a 20 °C y 750 mm de Hg.

**Solución:** La masa molecular de la sustancia es:

$$M = 36,2 \cdot 2,016 \approx 73$$

Calculemos, ahora, los porcentajes de carbono e hidrógeno en la muestra:

$$\begin{aligned} \% \text{ C} &= \frac{1,206 \text{ g CO}_2}{0,500 \text{ g muestra}} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44,009 \text{ g CO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \\ &\cdot \frac{12,011 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} \cdot 100 = 65,83 \% \text{ de C} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ H} &= \frac{0,678 \text{ g H}_2\text{O}}{0,500 \text{ g muestra}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18,015 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2 \text{ moles H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \cdot \\ &\cdot \frac{1,008 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} \cdot 100 = 15,17 \% \text{ de H} \end{aligned}$$

El número de moles de nitrógeno que se obtienen a partir de 0,400 gramos de sustancia es:

$$\begin{aligned} n &= \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{750 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} \cdot 0,0668 \text{ l}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 293 \text{ K}} = \\ &= 2,7437 \cdot 10^{-3} \text{ moles N}_2 \end{aligned}$$

Por tanto, el porcentaje de nitrógeno en la muestra es:

$$\% \text{ N} = \frac{2,7437 \cdot 10^{-3} \text{ moles N}_2}{0,400 \text{ g muestra}} \cdot \frac{28,012 \text{ g N}_2}{1 \text{ mol N}_2} \cdot 100 = 19,21 \% \text{ de N}$$

El número de átomos de cada elemento presentes en una molécula de la sustancia es:

$$\text{Número de átomos de C} = \frac{65,71 \cdot 73}{12 \cdot 100} \approx 4$$

$$\text{Número de átomos de H} = \frac{15,17 \cdot 73}{1 \cdot 100} \approx 11$$

$$\text{Número de átomos de N} = \frac{19,21 \cdot 73}{14 \cdot 100} \approx 1$$

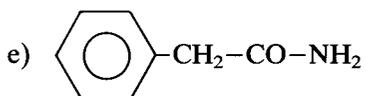
y la fórmula molecular:  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ .

21.18. *Escribir las fórmulas de las siguientes amidas:*

- 3-pentenamida;
- N-metilbutanamida;
- N-isobutil-2-metilbutanamida;
- 2,5-hexadienamida;
- feniletanamida.

**Solución:**

- $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$
- $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_3$
- $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$
- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}_2$



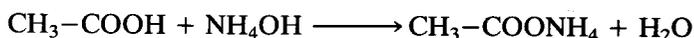
21.19. *Describir un proceso que permita pasar del etanol al ácido acético y de éste a la acetamida. ¿Qué cantidad de acetamida se puede obtener a partir de 500 gramos de etanol?*

**Solución:**

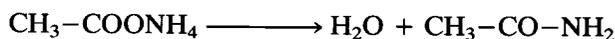
- a) Por oxidación del etanol se obtiene ácido acético:



- b) Por reacción del ácido acético con hidróxido de amonio se obtiene acetato de amonio:



- c) Calentando acetato de amonio hasta su deshidratación parcial, se obtiene acetamida:



Teniendo en cuenta estas reacciones, la cantidad de acetamida que se puede obtener a partir de 500 gramos de etanol será:

$$500 \text{ g CH}_3\text{-CH}_2\text{OH} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}}{46 \text{ g CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{-COOH}}{1 \text{ mol CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{-COONH}_4}{1 \text{ mol CH}_3\text{-COOH}} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{-CO-NH}_2}{1 \text{ mol CH}_3\text{-COONH}_4} \cdot \frac{59 \text{ g CH}_3\text{-CO-NH}_2}{1 \text{ mol CH}_3\text{-CO-NH}_2} = \boxed{641,3 \text{ g de acetamida}}$$

21.20. *Explicar, escribiendo las reacciones correspondientes, el comportamiento de la acetamida frente a los reactivos siguientes:*

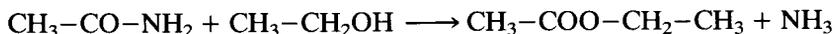
a) hidrógeno; b) etanol; c) agua; d) ácido nitroso; e) ácido sulfúrico concentrado.

**Solución:**

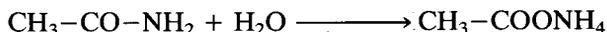
a) Con hidrógeno la acetamida se reduce a etilamina:



b) La acetamida con etanol origina acetato de etilo:



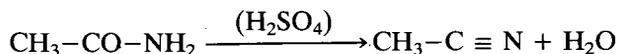
c) La acetamida adiciona agua, dando lugar a acetato de amonio:



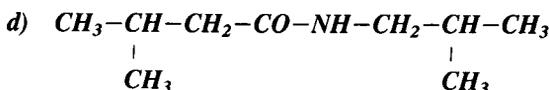
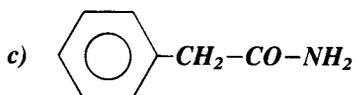
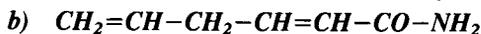
d) Al reaccionar con el ácido nitroso la acetamida desprende nitrógeno y forma ácido acético:



e) El ácido sulfúrico concentrado, actuando como deshidratante, convierte la acetamida en acetonitrilo:



21.21. *Nombrar las amidas siguientes:*



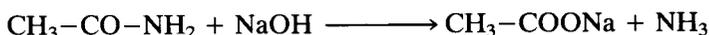
**Solución:**

- a) 2-pentenamida;
- b) 2,5-hexadienamida;
- c) feniletanamida;
- d) N-isobutil-3-metilbutanamida;
- e) N-metilbutanamida.

- 21.22. a) *Se hierve una disolución acuosa de 10,62 gramos de acetamida con un exceso de sosa y se recoge el gas desprendido en 230 cm<sup>3</sup> de una disolución normal de ácido sulfúrico. Calcular la masa de hidróxido de sodio puro necesario para neutralizar el exceso de ácido (valoración por retroceso).*
- b) *El residuo que queda tras la acción de la sosa sobre la acetamida se seca, calcinándolo luego con cal sodada. Calcular el volumen gaseoso que se obtiene, medido en condiciones normales.*

**Solución:**

- a) El hidróxido de sodio reacciona con la acetamida de acuerdo con la ecuación:



El número de equivalentes de amoníaco que se obtienen es:

$$10,62 \text{ g CH}_3\text{-CO-NH}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{-CO-NH}_2}{59 \text{ g CH}_3\text{-CO-NH}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_3}{1 \text{ mol CH}_3\text{-CO-NH}_2} \cdot \frac{1 \text{ eq-g NH}_3}{1 \text{ mol NH}_3} = 0,18 \text{ eq-g NH}_3$$

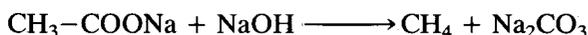
Los añadimos a:

$$230 \text{ cm}^3 \text{ disolución H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1 \text{ l disolución H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ 000 cm}^3 \text{ disolución H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ l disolución H}_2\text{SO}_4} = 0,23 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4$$

Al final tendremos: (0,23 - 0,18) eq-g = 0,05 eq-g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sin neutralizar. La cantidad de hidróxido de sodio puro necesario para su neutralización será:

$$0,05 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1 \text{ eq-g NaOH}}{1 \text{ eq-g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ eq-g NaOH}} = \boxed{2 \text{ g NaOH}}$$

- b) La reacción entre el acetato de sodio y la cal sodada es:

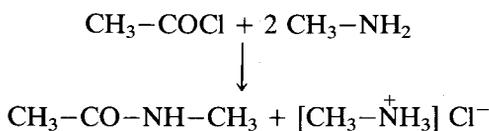


Por lo tanto:

$$\begin{aligned}
 V &= 10,62 \text{ g CH}_3\text{-CONH}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{-CO-NH}_2}{59 \text{ g CH}_3\text{-CO-NH}_2} \cdot \\
 &\cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{-COONa}}{1 \text{ mol CH}_3\text{-CO-NH}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_4}{1 \text{ mol CH}_3\text{-COONa}} \cdot \\
 &\cdot \frac{22,414 \text{ l CH}_4 \text{ (c. n.)}}{1 \text{ mol CH}_4} = \boxed{4,035 \text{ litros CH}_4 \text{ (c. n.)}}
 \end{aligned}$$

21.23. ¿Qué cantidades de cloruro de acetilo y de metilamina se necesitan para obtener 100 gramos de N-metilacetamida, si el rendimiento de la reacción es del 65 %?

**Solución:** La reacción que tiene lugar es:



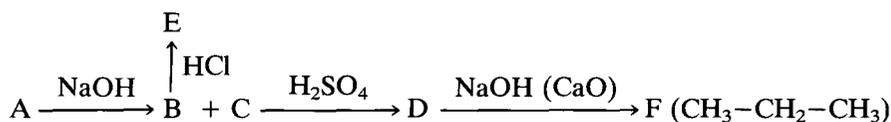
Por tanto:

$$\begin{aligned}
 &100 \text{ g CH}_3\text{-CO-NH-CH}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{-CO-NH-CH}_3}{73 \text{ g CH}_3\text{-CO-NH-CH}_3} \cdot \\
 &\cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{-COCl}}{1 \text{ mol CH}_3\text{-CO-NH-CH}_3} \cdot \frac{78,45 \text{ g CH}_3\text{-COCl}}{1 \text{ mol CH}_3\text{-COCl}} \cdot \frac{100}{65} = \\
 &= \boxed{165,3 \text{ gramos de CH}_3\text{-COCl}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &100 \text{ g CH}_3\text{-CO-NH-CH}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{-CO-NH-CH}_3}{73 \text{ g CH}_3\text{-CO-NH-CH}_3} \cdot \\
 &\cdot \frac{2 \text{ moles CH}_3\text{-NH}_2}{1 \text{ mol CH}_3\text{-CO-NH-CH}_3} \cdot \frac{31 \text{ g CH}_3\text{-NH}_2}{1 \text{ mol CH}_3\text{-NH}_2} \cdot \frac{100}{65} = \\
 &= \boxed{130,7 \text{ gramos de CH}_3\text{-NH}_2}
 \end{aligned}$$

21.24. Un compuesto orgánico, A, conteniendo carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, es insoluble en agua, no reacciona con disoluciones de  $\text{NaHCO}_3$ , ni con el reactivo de Tollens, ni con sodio metálico. Calentando A con hidróxido de sodio, se desprende un gas, B, soluble en agua, y se forma C, el cual, al acidular con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , se convierte en D, un compuesto sin nitrógeno, que pone rojo el papel de tornasol azul. El gas B reacciona con el  $\text{HCl}$ , originando un compuesto E, que contiene 66,29 % de cloro. Para neutralizar 440 mg de D se necesitan 25,0 ml de  $\text{NaOH}$  0,2 N. Al calentar D con cal sodada se formó F, que se identificó como propano. A partir de todas estas observaciones, se pide la fórmula y el nombre IUPAC del compuesto A.

**Solución:** Según los datos del enunciado del problema:



El compuesto D, dado que enrojece el papel de tornasol azul, es un ácido. Vamos a hallar su masa molecular M, sirviéndonos de los resultados de su neutralización con NaOH:

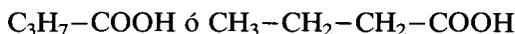
$$25,0 \text{ ml} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} \cdot \frac{0,2 \text{ eq-g NaOH}}{1 \text{ l}} =$$

$$= 440 \text{ mg D} \cdot \frac{1 \text{ g D}}{1000 \text{ mg D}} \cdot \frac{1 \text{ mol D}}{M \text{ g D}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g D}}{1 \text{ mol D}}$$

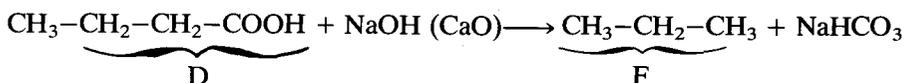
de donde:  $M = 88$ . Al tratarse de un ácido, su fórmula es  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-COOH}$ , siendo su masa molecular:

$$12n + 2n + 1 + 12 + 32 + 1 = 88$$

resultando  $n = 3$ . Por lo tanto, el compuesto D es ácido butanoico:



y la reacción según la cual a partir de D se obtiene F:



Por otra parte, como  $B + \text{HCl} \longrightarrow E$ , y la masa molecular,  $M'$ , de E es:

$$\frac{66,29}{35,45} = \frac{100}{M'}; \quad M' = 53,47$$

la masa molecular,  $M''$ , de B será:

$$M'' = 53,47 - M_{(\text{HCl})} = 53,47 - 36,45 = 17$$

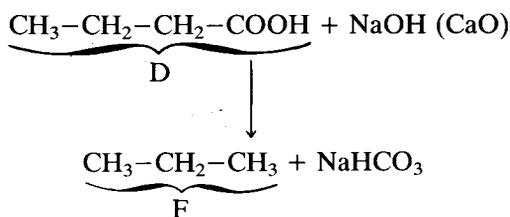
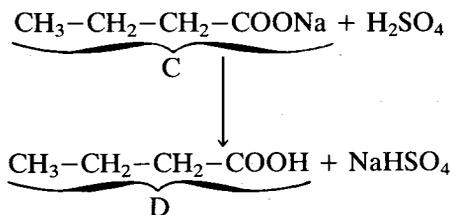
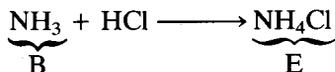
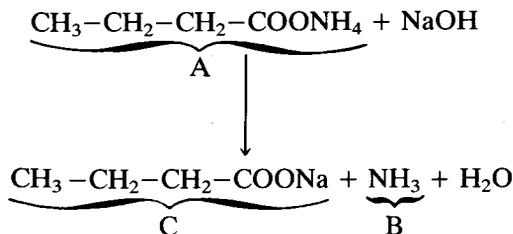
que corresponde al  $\text{NH}_3$ . Luego el compuesto B es  $\text{NH}_3$  y el E,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

El compuesto D, ácido butanoico, se obtuvo al acidular C con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Por lo tanto, C será una sal del ácido butanoico, y como la obtención de C fue llevada a cabo calentando A con NaOH, C tiene que ser el butanoato de sodio,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COONa}$ . El compuesto C se formó, al mismo tiempo que el amoníaco, al calentar A con NaOH. Luego A será el butanoato de amonio,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COONH}_4$ , puesto que, además, pre-

senta las propiedades especificadas en el enunciado: no reacciona con el reactivo de Tollens (por no poseer el grupo aldehído), ni con sodio (por no poseer ni grupos ácido ni alcohol), etc.



En definitiva, la secuencia de reacciones según las cuales a partir de A se obtienen E y F son las siguientes:



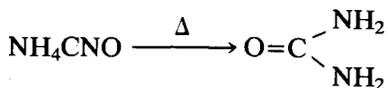
21.25. ¿A qué se debe el fuerte olor a amoníaco que se nota con frecuencia en urinarios y establos?

**Solución:** La urea contenida en la orina se transforma en carbonato de amonio por la acción de la **ureasa**, una diastasa segregada por el *Micrococcus ureae*:  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

El carbonato de amonio formado se descompone poco a poco, originando amoníaco:  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

21.26. Para obtener 500 gramos de urea por el método de Wöhler ¿qué cantidades de cianato de potasio y de sulfato de amonio se deberán utilizar?

**Solución:** F. Wöhler obtuvo en 1828 la urea, por reacción del cianato de potasio con sulfato de amonio y posterior calefacción del cianato de amonio obtenido:



Por tanto:

$$500 \text{ g CO(NH}_2)_2 \cdot \frac{1 \text{ mol CO(NH}_2)_2}{60 \text{ g CO(NH}_2)_2} \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_4\text{CNO}}{1 \text{ mol CO(NH}_2)_2}$$

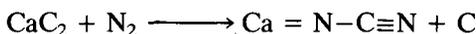
$$\cdot \frac{2 \text{ moles KCNO}}{2 \text{ moles NH}_4\text{CNO}} \cdot \frac{81,1 \text{ g KCNO}}{1 \text{ mol KCNO}} = \boxed{675,8 \text{ gramos de KCNO}}$$

$$500 \text{ g CO(NH}_2)_2 \cdot \frac{1 \text{ mol CO(NH}_2)_2}{60 \text{ g CO(NH}_2)_2} \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_4\text{CNO}}{1 \text{ mol CO(NH}_2)_2}$$

$$\cdot \frac{1 \text{ mol (NH}_4)_2\text{SO}_4}{2 \text{ moles NH}_4\text{CNO}} \cdot \frac{132 \text{ g (NH}_4)_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol (NH}_4)_2\text{SO}_4} = \boxed{550 \text{ gramos de (NH}_4)_2\text{SO}_4}$$

21.27. ¿Qué cantidad de urea se puede obtener a partir de 200 gramos de un carburo de calcio comercial del 75 % de riqueza, sabiendo que el rendimiento global del proceso es del 65 %?

**Solución:** Las reacciones sucesivas que permiten obtener urea a partir del carburo de calcio son:



Por consiguiente:

$$200 \text{ g carburo de calcio} \cdot \frac{75 \text{ g CaC}_2}{100 \text{ g carburo de calcio}} \cdot \frac{1 \text{ mol CaC}_2}{64 \text{ g CaC}_2}$$

$$\cdot \frac{1 \text{ mol Ca}=\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}}{1 \text{ mol CaC}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol CO(NH}_2)_2}{1 \text{ mol Ca}=\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}} \cdot \frac{60 \text{ g CO(NH}_2)_2}{1 \text{ mol CO(NH}_2)_2}$$

$$\cdot \frac{65}{100} = \boxed{91,4 \text{ gramos de CO(NH}_2)_2}$$

- 21.28. *¿Qué cantidad de urea contiene un líquido, si se sabe que tratado por hipobromito de sodio se han recogido 125 ml de nitrógeno, medidos a 15 °C y 720 mm de Hg?*

**Solución:** La determinación cuantitativa de la urea se realiza tratándola con hipobromito de sodio y midiendo el volumen de nitrógeno desprendido:



En el caso del problema el número de moles de nitrógeno que se desprenden es:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{720 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} \cdot 0,125 \text{ l}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 288 \text{ K}} = 5,014 \cdot 10^{-3} \text{ moles N}_2$$

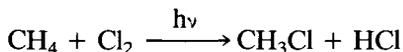
Por lo tanto, la cantidad de urea que contiene el líquido será:

$$5,014 \cdot 10^{-3} \text{ moles N}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol CO}(\text{NH}_2)_2}{1 \text{ mol N}_2} \cdot \frac{60 \text{ g CO}(\text{NH}_2)_2}{1 \text{ mol CO}(\text{NH}_2)_2} = \boxed{0,30 \text{ gramos de CO}(\text{NH}_2)_2}$$

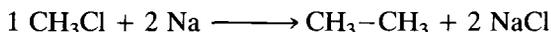
- 21.29. *¿Cómo se podría obtener ácido propanoico a partir del metano?*

**Solución:** Un método podría ser el siguiente:

- Por cloración del metano se obtiene clorometano:



- La reducción del clorometano con sodio (método de Wurtz) conduce a la formación de etano:



- Por cloración del etano se obtiene cloroetano:



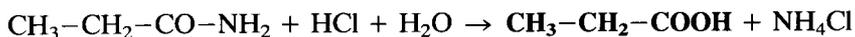
- Calentando el cloroetano con cianuro de sodio o de potasio se forma propanonitrilo:



- La hidrólisis parcial del propanonitrilo da lugar a propanamida:



- La posterior hidrólisis de la propanamida en medio ácido conduce a la formación de ácido propanoico:



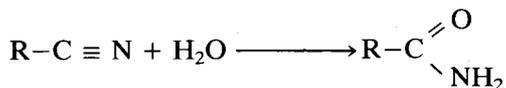
- 21.30. *Escribir las fórmulas semidesarrolladas de la amina, amida y nitrilo más sencillos que posean isómeros ópticos.*

**Solución:**

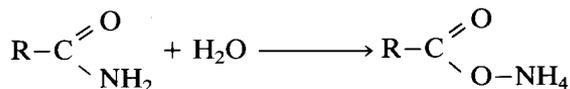
	Fórmula	Nombre
Amina	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	sec-butilamina
Amida	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-CO-NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-metilbutanamida
Nitrilo	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-CN} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-metilbutanonitrilo

- 21.31. *¿Cómo se puede pasar de un nitrilo a la correspondiente amida? Poner un ejemplo.*

**Solución:** Por hidrólisis parcial de los nitrilos se obtienen amidas:



Para detener la hidrólisis en el momento adecuado, sin que la amida se transforme en la sal amónica del ácido:



se calienta el nitrilo a 100 °C en presencia de ácido polifosfórico, diluyendo luego la disolución con agua.

Así, por ejemplo, hidratando el etanonitrilo se obtiene etanamida:



- 21.32. *¿Por qué los nitrilos forman fácilmente compuestos de adición? Poner un ejemplo.*

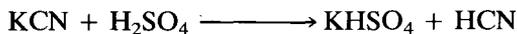
**Solución:** Los nitrilos dan fácilmente derivados de adición por rotura del triple enlace  $\text{-C}\equiv\text{N}$ , que pasa a sencillo.

Así, por reducción con hidrógeno en presencia de cobalto o níquel u óxidos de molibdeno y volframio como catalizadores, originan aminas primarias:



21.33. ¿Qué cantidad de ácido cianhídrico se obtendrá en la reacción de 195 gramos de cianuro de potasio con ácido sulfúrico?

**Solución:** La reacción entre el ácido sulfúrico y el cianuro de potasio viene dada por la ecuación:



Por tanto:

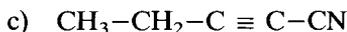
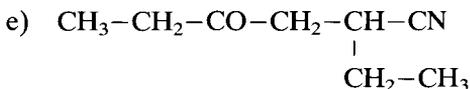
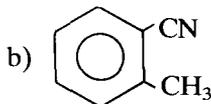
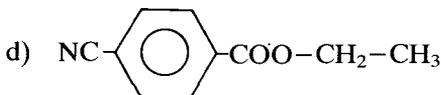
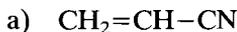
$$195 \text{ g KCN} \cdot \frac{1 \text{ mol KCN}}{65,1 \text{ g KCN}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCN}}{1 \text{ mol KCN}} \cdot \frac{27 \text{ g HCN}}{1 \text{ mol HCN}} =$$

$$= \boxed{80,9 \text{ gramos HCN}}$$

21.34. Escribir las fórmulas de los siguientes compuestos nitrogenados:

- cianuro de vinilo;
- 2-metilbenzonitrilo;
- 2-pentinonitrilo;
- p-cianobenzoato de etilo;
- 2-etil-4-oxohexanonitrilo.

**Solución:**



21.35. Identificar un nitrilo cuya composición centesimal es: 58,53 % de carbono, 7,32 % de hidrógeno y 34,15 % de nitrógeno, sabiendo que 1,64 gramos de él originan, por hidratación, 3,08 gramos de sal de amonio.

**Solución:** Cada mol de nitrilo adiciona 2 moles de agua, originando 1 mol de la sal de amonio correspondiente, de acuerdo con la ecuación:



En el caso del problema, 1,64 gramos de nitrilo se transforman en 3,08 gramos de sal de amonio por adición de  $(3,08 - 1,64)$  gramos = 1,44 gramos de

agua. Teniendo en cuenta que la masa molecular del agua es 18, y designando por **M** a la del nitrilo, podemos establecer la siguiente proporción:

$$\frac{1,64 \text{ g nitrilo}}{M \text{ (masa molecular nitrilo)}} = \frac{\frac{1,44 \text{ g H}_2\text{O}}{2}}{18 \text{ (masa molecular H}_2\text{O)}}$$

de donde:  $M = 41$ .

Calculemos ahora el número de átomos de cada elemento presentes en cada molécula del nitrilo.

$$\text{Número de átomos de C} = \frac{58,53 \cdot 41}{12 \cdot 100} = 2$$

$$\text{Número de átomos de H} = \frac{7,32 \cdot 41}{1 \cdot 100} = 3$$

$$\text{Número de átomos de N} = \frac{34,15 \cdot 41}{14 \cdot 100} = 1$$

La fórmula molecular del nitrilo es  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ . Se trata del:



- 21.36.** *Por hidratación del ácido cianhídrico se puede obtener formiato de amonio. Escribir la reacción que tiene lugar y calcular cuántos gramos de ácido cianhídrico se necesitan para obtener 100 gramos de formiato de amonio.*

**Solución:** La reacción que tiene lugar es:



Por tanto:

$$100 \text{ g H-COONH}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol H-COONH}_4}{63 \text{ g H-COONH}_4} \cdot \frac{27 \text{ g H-CN}}{1 \text{ mol H-CN}} =$$

$= 42,9 \text{ gramos H-COONH}_4$

- 21.37.** *Se tratan 100 gramos de yoduro de etilo con cianuro de potasio y otros 100 gramos del mismo yoduro con cianuro de plata. ¿Qué sustancias y masas de cada una se forman en cada caso?*

**Solución:** En el primer caso:





- 21.39. ¿Cuántos gramos de etanonitrilo habrá que hidratar para obtener 80 gramos de acetato de amonio, suponiendo que el rendimiento de la operación sea del 65 %?

**Solución:** La reacción según la cual a partir del etanonitrilo se obtiene acetato de amonio es:



En este caso:

$$80 \text{ g CH}_3\text{-COONH}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{-COONH}_4}{77 \text{ g CH}_3\text{-COONH}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{-CN}}{1 \text{ mol CH}_3\text{-COONH}_4} \cdot \frac{41 \text{ g CH}_3\text{-CN}}{1 \text{ mol CH}_3\text{-CN}} \cdot \frac{100}{65} = \boxed{65,53 \text{ gramos de CH}_3\text{-CN}}$$

- 21.40. a) *Determinar la masa molecular de un nitrilo, tal que la adición de agua a 1,10 gramos del mismo conduce a la obtención de 1,82 gramos de sal de amonio.*  
 b) *Identificar dicho nitrilo, sabiendo que su composición centesimal es: 65,45 % de carbono, 9,09 % de hidrógeno y 25,46 % de nitrógeno.*

**Solución:**

- a) Cada mol de nitrilo adiciona 2 moles de agua, originando 1 mol de la correspondiente sal de amonio, de acuerdo con la ecuación:



En este caso, 1,10 gramos del nitrilo adicionan (1,82 - 1,10) gramos = 0,72 gramos de agua. Por lo tanto, si designamos por M la masa molecular del nitrilo, tenemos:

$$\frac{1,10 \text{ g nitrilo}}{M \text{ (masa molecular nitrilo)}} = \frac{0,72 \text{ g H}_2\text{O}/2}{18 \text{ (masa molecular H}_2\text{O)}}$$

de donde:

$$\boxed{M \text{ (masa molecular del nitrilo)} = 55}$$

- b)

$$\left. \begin{aligned} \text{Número de átomos de C} &= \frac{65,45 \cdot 55}{12 \cdot 100} \approx 3 \\ \text{Número de átomos de H} &= \frac{9,09 \cdot 55}{1 \cdot 100} \approx 5 \\ \text{Número de átomos de N} &= \frac{25,46 \cdot 55}{14 \cdot 100} \approx 1 \end{aligned} \right\} \text{C}_3\text{H}_5\text{N}$$

Se trata del  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CN}$  : **propanonitrilo.**

21.41. Indicar cuáles de las siguientes afirmaciones referentes a los compuestos nitrogenados son ciertas y cuáles falsas:

- Los compuestos nitrogenados más solubles en agua son las amidas sencillas.
- Los puntos de fusión de las aminas terciarias son menores que los de los alcoholes de análoga masa molecular.
- Las amidas se comportan como bases más fuertes que las aminas, a causa del gran efecto inductivo del grupo  $>C=O$ .
- Las reacciones características de los nitrilos son de adición.
- Las aminas alifáticas primarias y secundarias son bases más fuertes que el amoníaco.

Solución:

- a) **Cierta.** Las amidas sencillas son muy solubles en agua, a causa de la polaridad del grupo funcional amida, lo que se puede interpretar por ser un híbrido de resonancia entre las estructuras:



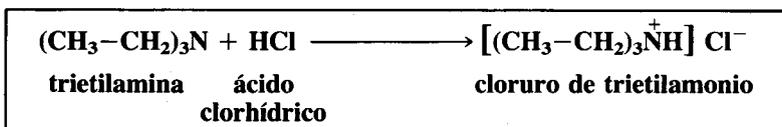
- Cierta.** Las moléculas de los alcoholes se encuentran asociadas mediante enlaces de hidrógeno, cosa que no sucede en las aminas terciarias.
- Falsa.** A causa de que en una de las estructuras de las amidas el nitrógeno carece del par de electrones solitarios, la basicidad de las amidas es mucho menor que la de las aminas correspondientes.
- Cierta.** Los nitrilos pueden adicionar agua originando amidas y sales amónicas de ácidos orgánicos; e hidrógeno, dando lugar a aminas primarias.
- Cierta.** Las aminas alifáticas primarias y secundarias se comportan como bases de Lewis más fuertes que el amoníaco, a causa de la posibilidad que tiene el átomo de nitrógeno de compartir su par de electrones solitarios.

21.42. Completar las siguientes reacciones:

- trietilamina + ácido clorhídrico  $\longrightarrow$  ?
- anilina + nitrito de sodio + ácido clorhídrico  $\longrightarrow$  ?
- bromuro de etilo + amoníaco en exceso  $\longrightarrow$  ?

Solución:

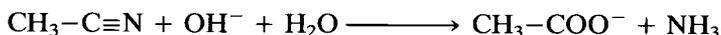
a)





- 21.43. Al hidratar en medio básico una muestra de acetonitrilo se desprende amoníaco, que se hace pasar a través de 120 ml de una disolución 2 N de ácido clorhídrico. El ácido restante se valora por retroceso con 40 ml de una disolución de NaOH 1 N. Calcular el peso de acetonitrilo en la muestra.

**Solución:** El acetonitrilo se hidroliza en medio básico según la ecuación:



El número de equivalentes-gramo de ácido clorhídrico que teníamos inicialmente era:

$$120 \text{ ml disolución} \cdot \frac{1 \text{ l disolución}}{1000 \text{ ml disolución}} \cdot \frac{2 \text{ eq-g HCl}}{1 \text{ l disolución}} = 0,24 \text{ eq-g HCl}$$

de los cuales sobraron:

$$40 \text{ ml disolución NaOH} \cdot \frac{1 \text{ l disolución NaOH}}{1000 \text{ ml disolución NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g NaOH}}{1 \text{ l disolución NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g HCl}}{1 \text{ eq-g NaOH}} = 0,04 \text{ eq-g de HCl}$$

Por consiguiente, el número de equivalentes de ácido clorhídrico empleados en neutralizar el amoníaco es:

$$0,24 \text{ eq-g} - 0,04 \text{ eq-g} = 0,20 \text{ eq-g de HCl}$$

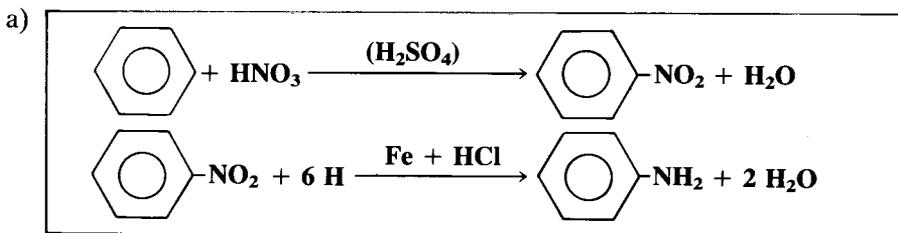
El peso de acetonitrilo en la muestra será:

$$0,20 \text{ eq-g HCl} \cdot \frac{1 \text{ eq-g NH}_3}{1 \text{ eq-g HCl}} \cdot \frac{1 \text{ eq-g CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}}{1 \text{ eq-g NH}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}}{1 \text{ eq-g CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}} \cdot \frac{41 \text{ g CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}}{1 \text{ mol CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}} = \boxed{8,2 \text{ gramos de CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}}$$

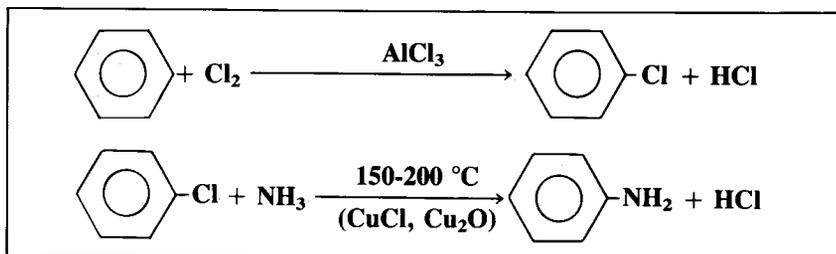
- 21.44. Escribir las ecuaciones químicas representativas de los procesos que permiten pasar de:

- benceno a anilina;
- cloruro de acetilo a etilamina;
- etanol a ácido propanoico, pasando por un nitrilo.

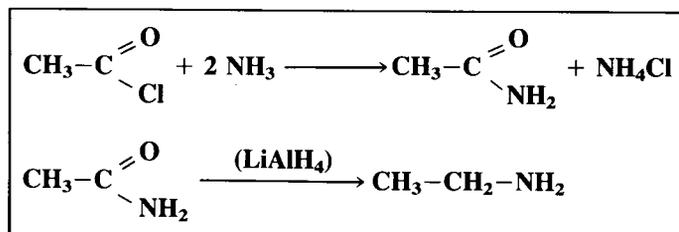
**Solución:**



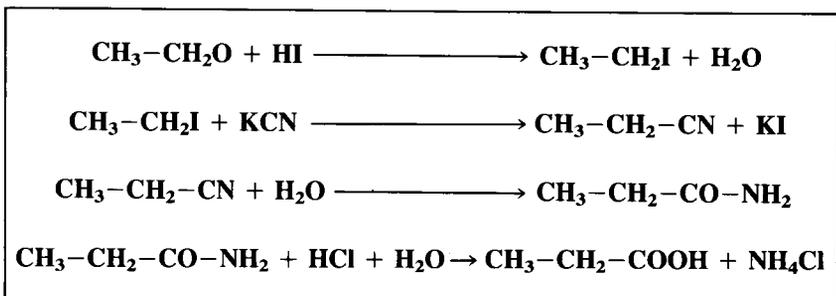
O también:



b)



c)



21.45. A es un ácido monocarboxílico, ópticamente activo, de composición centesimal: 58,8 % de carbono, 31,4 % de oxígeno y 9,8 % de hidrógeno, y B es una amina, también ópticamente activa, de fórmula molecular  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ . Idear algún procedimiento que permita transformar el compuesto A en el B y el B en el A.

**Solución:** Hallemos, en primer lugar, la fórmula empírica de A:

$$\text{Número relativo de átomos de C} = \frac{58,8}{12} = 4,9$$

$$\text{Número relativo de átomos de O} = \frac{31,4}{16} = 1,96$$

$$\text{Número relativo de átomos de H} = \frac{9,8}{1} = 9,8$$

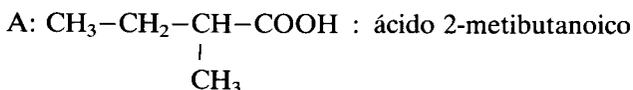
Reduciendo a la unidad:

$$\text{Número de átomos de C} = \frac{4,9}{1,96} = 2,5$$

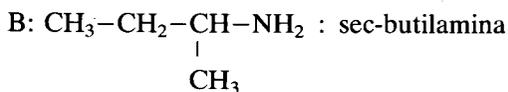
$$\text{Número de átomos de O} = \frac{1,96}{1,96} = 1$$

$$\text{Número de átomos de H} = \frac{9,8}{1,96} = 5$$

Multiplicando estos números por 2, obtenemos la fórmula empírica de A:  $C_5O_2H_{10}$ . Como se trata de un ácido monocarboxílico, ópticamente activo, su fórmula semidesarrollada será:



La amina B, también ópticamente activa, es:



Para pasar de A a B:	y para pasar de B a A:
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-COOH} \\   \\ \text{CH}_3 \\ \downarrow \text{PCl}_3 \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-COCl} \\   \\ \text{CH}_3 \\ \downarrow \text{NH}_3 \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-CO-NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \\ \downarrow \text{Br}_2, \text{OH}^- \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \\ \downarrow \text{HNO}_2 \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHOH} \\   \\ \text{CH}_3 \\ \downarrow \text{HCl} \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl} \\   \\ \text{CH}_3 \\ \downarrow \text{KCN} \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-CN} \\   \\ \text{CH}_3 \\ \downarrow \text{2 H}_2\text{O} \quad \text{HCl} \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-COOH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$

## PRINCIPALES CONSTANTES FÍSICAS Y QUÍMICAS

Velocidad de la luz en el vacío . . .	$c$	$= 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m/s} (\approx 3 \cdot 10^8 \text{ m/s})$
Aceleración de la gravedad . . . . .	$g$	$= 9,80655 \text{ m/s}^2 (\approx 9,81 \text{ m/s}^2)$
Constante de la gravitación uni- versal . . . . .	$G$	$= 6,67 \cdot 10^{-11} \text{ N} \cdot \text{m}^2/\text{kg}^2$
Densidad máxima del agua (a $4^\circ \text{C}$ ) . . . . .		$0,999972 \text{ g/cm}^3 (\approx 1 \text{ g/cm}^3)$
Densidad del mercurio (condicio- nes normales) . . . . .		$13,595 \text{ g/cm}^3$
Atmósfera tipo . . . . .		$1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Volumen de un gas ideal en con- diciones normales . . . . .	$V_{\text{mn}}$	$= 22,41383 \text{ dm}^3/\text{mol} (\approx 22,4 \text{ dm}^3/\text{mol})$
Número de Avogadro . . . . .	$N_0$	$= 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ partículas/mol}$ $(\approx 6,02 \cdot 10^{23} \text{ partículas/mol})$
Constante universal de los gases .	$R$	$= 0,0821 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 8,3144 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$
Punto de congelación del agua . .		$273,16 \text{ K} (\approx 273 \text{ K})$
Equivalente mecánico del calor .	$J$	$= 4,1855 \text{ J/cal} (\approx 4,18 \text{ J/cal})$
Equivalente térmico del trabajo .	$A$	$= 0,2389 \text{ cal/J} (\approx 0,24 \text{ cal/J})$
Constante de Planck . . . . .	$h$	$= 6,6265 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ $(\approx 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})$
Faraday . . . . .	$F$	$= 9,6520 \cdot 10^4 \text{ C} (\approx 96\,500 \text{ C})$
Carga del electrón . . . . .	$e$	$= 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C} (\approx 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C})$
Electronvoltio . . . . .	$\text{eV}$	$= 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ J} (\approx 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J})$
Relación de la carga a la masa del electrón . . . . .	$e/m_e$	$= 1,7589 \cdot 10^{11} \text{ C/kg}$
Unidad de masa atómica (1/12 de la masa del $^{12}\text{C}$ ) . . . . .	$u$	$= 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Masa del electrón en reposo . . . .		$9,1095 \cdot 10^{-31} \text{ kg} = 5,486 \cdot 10^{-4} u$
Masa del protón en reposo . . . . .		$1,67265 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1,0073 u$
Masa del neutrón en reposo . . . .		$1,67495 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1,0087 u$
Masa de la partícula alfa ( $\alpha$ ) en reposo . . . . .		$6,6434 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 4,0007 u$
Masa atómica del oxígeno natu- ral en la escala física . . . . .		$16,00446 u$
Masa atómica en la escala física		$=$
Masa atómica en la escala química		$=$
= factor de Mecke-Childs . . . .		$\frac{16,00446}{16} = 1,00028$
Energía de una unidad de masa atómica en reposo . . . . .		$931,16 \text{ MeV} (\approx 931,2 \text{ MeV})$